

UNIVERSITE DE GENEVE

FACULTE DES SCIENCES

INSTITUT DE CHIMIE PHYSIQUE

PROFESSEUR R. LACROIX

THEORIE DE LA STRUCTURE FINE
DU NIVEAU FONDAMENTAL DU CHROME TRIVALENT
EN SYMETRIE AXIALE

THESE

PRESENTEE A LA FACULTE DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITE DE GENEVE
POUR OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES
PAR

Serge François GREGORIO

DE

GENEVE

THESE N° 1505

GENEVE
ECOLE DE PHYSIQUE
1970

THEORIE DE LA STRUCTURE FINE

DU NIVEAU FONDAMENTAL DU CHROME TRIVALENT

EN SYMETRIE AXIALE

THESE

PRESENTEE A LA FACULTE DES SCIENCES

DE L'UNIVERSITE DE GENEVE

POUR OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Serge François GREGORIO

DE

GENEVE

THESE N° 1505

GENEVE
ECOLE DE PHYSIQUE
1970

La faculté des sciences, sur le préavis du professeur R. LACROIX, directeur de thèse, et d'une commission composée des professeurs G. BENE et C.K. JØRGENSEN, autorise l'impression de la présente thèse, sans exprimer d'opinion sur les propositions qui y sont énoncées.

GENEVE, le 12 janvier 1970

Le doyen: Marc VUAGNAT

Thèse N^o 1505



I N T R O D U C T I O N

Lorsqu'un ion de chrome trivalent, incorporé à une matrice cristalline, se trouve placé en un site de symétrie non cubique, son niveau fondamental quadruple se décompose en deux doublets de Kramers. En particulier, si la symétrie locale est axiale, on a coutume de noter $2D$ l'écart énergétique entre ces deux doublets.

Le présent travail a pour objet d'évaluer, selon un modèle théorique, le paramètre D pour un ion de chrome entouré de six ions d'oxygène créant une symétrie locale trigonale. De plus, on a calculé la relation entre ce paramètre et le déplacement des anions par rapport à un octaèdre parfait.

Ce problème a déjà été traité, au moins dans certains cas particuliers. Suivant les auteurs, le modèle choisi a mis plus ou moins l'accent sur le rôle de la covalence, de l'interaction électrostatique de configuration et de l'anisotropie de l'interaction spin-orbite (1-6).

Dans le présent travail, qui tient compte de tous ces facteurs, le modèle de liaison covalente choisi est fondé sur la méthode des orbitales moléculaires (LCAO-MO). Les hamiltoniens à un électron correspondants ont été évalués selon la technique de Wolfsberg et Helmholtz (7). Le résultat obtenu montre que la valeur du paramètre D résulte essentiellement de l'anisotropie de l'interaction spin-orbite et qu'elle dépend quasi linéairement du caractère trigonal de l'environnement. De plus, on voit que le rôle de l'interaction de configuration est faible, une relation générale étant démontrée, qui prouve que, au sein de chaque configuration excitée, les contributions des différents termes tendent à se compenser.

* * * * *

Digitized by the Internet Archive
in 2026

C H A P I T R E 1.

THEORIE DE LA STRUCTURE FINE DE L'ETAT FONDAMENTAL DU ION Cr(III) EN SYMETRIE AXIALE.

1.1 Exposé général.

L'ion Cr^{+3} appartient à la configuration $3d^3$. En accord avec la règle de Hund, son terme fondamental de symétrie sphérique est le quadruplet 4F .

Si on considère maintenant l'ion incorporé à un cristal, dans un environnement approximativement octaédrique, sa dégénérescence orbitale est levée donnant lieu à un niveau fondamental orbitalement non dégénéré. Nous noterons Γ_f la représentation irréductible du groupe de symétrie locale G à laquelle appartient ce singulet. Ce niveau restant, bien entendu, un quadruplet de spin, sa notation complète sera $^4\Gamma_f$.

L'hamiltonien auquel est soumis notre système peut être détaillé de la manière suivante

$$H = H_0 + \Lambda + H_m$$

où H_0 exprime l'énergie cinétique des électrons et toutes les interactions électrostatiques. Λ est l'opérateur de couplage spin-orbite et H_m l'hamiltonien Zeeman, dans le cas où l'on applique un champ magnétique.

Les quatre états $(\Gamma_f \frac{3}{2} M_0)$ du quadruplet $^4\Gamma_f$ sont évidemment associés à la plus basse valeur propre de H_0 , valeur propre que nous noterons E_f .

La technique de l'hamiltonien de spin^(8,9) consiste à décrire l'action, à tous les ordres de perturbation, de l'hamiltonien $\Lambda + H_m$ sur les états de la multiplicité fonda-

mentale $^4\Gamma_f$ au moyen d'un hamiltonien fictif H_S . L'action de cet opérateur est limitée à la seule multiplicité $^4\Gamma_f$ et peut donc s'exprimer au moyen d'opérateurs de spin seulement. Pour l'ion Cr(III) situé dans un site de symétrie axiale, l'opérateur H_S peut s'écrire

$$H_S = g_{\parallel} \beta B_Z S_Z + g_{\perp} \beta (B_X S_X + B_Y S_Y) + D S_Z^2$$

La forme de H_S est déterminée par des considérations de symétrie. Par contre, l'évaluation théorique des constantes $g_{\parallel}$, $g_{\perp}$ et D doit se faire en calculant la perturbation subie par les états $|\Gamma_f \frac{3}{2} M_O\rangle$ sous l'action des opérateurs Λ et H_m .

Le but de ce travail étant d'évaluer théoriquement le paramètre D , il faudra donc calculer l'écart d'énergie

$$E_f(\frac{3}{2}) - E_f(\frac{1}{2}) = 2 D$$

entre les états $|\Gamma_f \frac{3}{2} \pm \frac{3}{2}\rangle$ et $|\Gamma_f \frac{3}{2} \pm \frac{1}{2}\rangle$ en l'absence de champ magnétique.

C'est par un calcul de perturbation que l'effet de Λ sur le terme fondamental sera évalué. Cet opérateur n'ayant pas d'action au premier ordre, la première contribution à la perturbation des états de $^4\Gamma_f$ interviendra au second ordre et s'écrira

$$\delta E_{M_O} = \delta E_{-M_O} = \sum_{\substack{\Gamma_e v_e \\ S_e M_e}} \frac{|\langle \Gamma_f \frac{3}{2} M_O | \Lambda | \Gamma_e S_e v_e M_e \rangle|^2}{E_f - E_e}$$

où v_e et M_e représentent respectivement les composantes orbitales et de spin d'un terme excité associé à la valeur propre E_e de H_O . La somme porte sur tous les termes excités, certaines contributions pouvant d'ailleurs être nulles du fait des règles de sélections propres au

groupe G.

Le déplacement au troisième ordre sera également évalué.

1.2 Action du couplage spin-orbite sur les états du quadruplet fondamental.

Règles de sélection et anisotropie de l'opérateur Λ .

Nous avons utilisé un schéma de couplage du type " champ fort " dans la symétrie axiale locale. Les orbitales à un électron intervenant dans le calcul sont, par conséquent, associées aux représentations irréductibles du groupe de symétrie locale G. A ce sujet, on remarquera que les orbitales de la configuration fondamentale proviennent toutes d'orbitales t_2 de la symétrie octaédrique. Dans ces conditions, la théorie des groupes montre que la configuration axiale fondamentale ne peut être composée que de deux façons à savoir

a) d'une orbitale γ associée à une représentation unidimensionnelle de G et de deux orbitales dégénérées γ_a et γ_b formant base pour une représentation à deux dimensions.

b) d'une orbitale γ associée à une représentation unidimensionnelle de G et de deux orbitales γ_a et γ_b associées à deux représentations à une dimension conjuguées complexes et, de ce fait, dégénérées en l'absence de champ magnétique.

Dans ce travail, nous utiliserons la notation de Mulliken lorsqu'il s'agira de désigner les représentations irréductibles de la symétrie octaédrique (complexe non déformé) et celle de Bethe pour les orbitales de symétrie axiale (groupe G). Cette convention nous fournit un moyen simple de distinguer, le cas échéant, les deux types d'orbi-

tales.

L'hamiltonien d'interaction spin-orbite pour un électron s'écrit, à un facteur près, sous la forme⁽¹⁰⁾

$$\lambda = \vec{s} \cdot (\text{grad } U \times \vec{p})$$

U étant le potentiel électrostatique à l'endroit de l'électron, $\vec{s}$ son spin et $\vec{p}$ son vecteur d'impulsion. Il est donc possible d'écrire cet opérateur sous la forme

$$\lambda = \vec{u} \cdot \vec{s}$$

$\vec{u}$ étant un opérateur agissant sur la partie spatiale des fonctions d'ondes et se transformant, sous les opérations de G, comme un vecteur axial. De là, nous construirons l'opérateur d'interaction spin orbite pour l'ensemble des électrons. On aura pour cet opérateur

$$\begin{aligned} \Lambda &= \sum_i \vec{u}^{(i)} \cdot \vec{s}^{(i)} = \sum_i u_z^{(i)} s_z^{(i)} + \sum_i (u_x^{(i)} s_x^{(i)} + u_y^{(i)} s_y^{(i)}) \\ &= \sum_i u_z^{(i)} s_z^{(i)} + \frac{1}{2} \sum_i (u_+^{(i)} s_-^{(i)} + u_-^{(i)} s_+^{(i)}) \end{aligned}$$

Si l'on prend pour direction z l'axe z'' de la symétrie trigonale (voir figures 2.1 et 2.2), les opérateurs u_+ et u_- se trouveront associés soit à une représentation à deux dimensions de G, soit à deux représentations unidimensionnelles conjuguées complexes. Quant à l'opérateur u_z , il appartient, quel que soit le groupe axial G, à une représentation à une dimension.

Nous définirons les opérateurs $\Lambda_{\parallel}$ et $\Lambda_{\perp}$ par les relations suivantes

$$\Lambda_{\parallel} = \sum_i u_z^{(i)} s_z^{(i)} \quad \Lambda_{\perp} = \frac{1}{2} \sum_i (u_+^{(i)} s_-^{(i)} + u_-^{(i)} s_+^{(i)})$$

ces deux opérateurs étant évidemment associés, pour leur partie orbitale, aux mêmes représentations de G que les opérateurs u_z et u_+ , u_- respectivement.

Les règles de sélection orbitales des opérateurs $\Lambda_{||}$ et $\Lambda_{\perp}$, associés à des représentations différentes du groupe G, ne sont évidemment pas les mêmes. Ceci confère à l'opérateur Λ une anisotropie dont nous verrons toute l'importance dans la suite de ce travail.

Deux remarques s'imposent encore au sujet de l'opérateur Λ . La première est que Λ est un opérateur à un électron: les configurations excitées qui interviennent dans le problème devront, par conséquent, se distinguer de la configuration fondamentale par un électron seulement. La seconde remarque concerne les règles de sélection des opérateurs de spin figurant dans Λ , règles qui montrent que le terme fondamental $^4\Gamma_f$ ne pourra être relié, par un élément de matrice de Λ , qu'à des termes de spin S égal à $\frac{1}{2}$, $\frac{3}{2}$ ou $\frac{5}{2}$. Ainsi, les termes seront nécessairement des doublets, des quadruplets ou des sextuplets.

Le calcul des éléments de matrice des opérateurs $\Lambda_{||}$ et $\Lambda_{\perp}$ a été effectué en utilisant les techniques de groupe décrites au chapitre 4.

* * * * *

C H A P I T R E 2.

APPROXIMATION DES ETATS PROPRES DE H_O . MODELE LCAO-MO.

2.1 Introduction.

L'emploi d'un modèle d'orbitales moléculaires conduit à adopter un schéma de couplage du type " strong field " à savoir

a) calcul pour l'ion central et les ligandes des orbitales de symétrie associées aux diverses représentations irréductibles de G intervenant dans le problème.

b) calcul des hamiltoniens à un électron correspondants.

c) diagonalisation de ces hamiltoniens donnant, pour chaque représentation, les énergies électroniques et les orbitales moléculaires.

d) construction des états $| \Gamma S \nu M \rangle$ au moyen de produits antisymétrisés des états à un électron calculés sous c).

e) calcul pour chacun des états $| \Gamma S \nu M \rangle$ de l'élément diagonal de l'opérateur de répulsion électrostatique Q. Cet élément, ajouté aux énergies à un électron, donnant l'énergie du terme $^{2S+1} \Gamma$.

2.2 Orbitales de symétrie.

Nous avons envisagé un modèle constitué par l'ion de chrome entouré de six anions d'oxygène répartis aux sommets d'un octaèdre régulier. Le caractère axial du complexe a été introduit via une déformation (traction ou compression) de l'octaèdre selon un axe ternaire. La symétrie résulte

tante est celle du groupe ponctuel D_{3d} . Nous avons de plus imposé que, lors de la déformation de l'octaèdre, la distance chrome-oxygène reste inchangée. Ceci revient à considérer que les oxygènes se déplacent sur la surface de la sphère passant par les sommets de l'octaèdre.

La valeur de la distance chrome-oxygène utilisée pour le calcul est de 1,94 angströms, ce qui correspond à la distance aluminium-oxygène dans un cristal de béryl.

La figure 2.1 représente le complexe paramagnétique ainsi que l'angle θ compris entre l'axe ternaire et les directions de liaison chrome-oxygène. La variation $\Delta\theta$ de cet angle, par rapport à la valeur de $54^{\circ}44'$ relative à l'octaèdre non déformé, constitue le paramètre trigonal en fonction duquel nous avons calculé la constante de structure fine 2D.

Nous avons exprimé la partie angulaire des orbitales 3d du chrome en fonction de ϕ'' et θ'' , angles polaires rapportés aux axes $x'' y'' z''$ de la figure 2.1. Ces cinq fonctions s'écriront, au moyen des fonctions de Laplace $Y_l^m(\phi'', \theta'')$, de la manière suivante

$$|\alpha\rangle = |1_{t_2} 3d\rangle \sim Y_2^0$$

$$|\beta\rangle = |a_{t_2} 3d\rangle \sim \frac{1}{\sqrt{3}} (\sqrt{2} Y_2^{-2} - Y_2^1)$$

$$|\gamma\rangle = |b_{t_2} 3d\rangle \sim \frac{1}{\sqrt{3}} (\sqrt{2} Y_2^2 + Y_2^{-1})$$

$$|\delta\rangle = |a_e 3d\rangle \sim \frac{1}{\sqrt{3}} (Y_2^{-2} + \sqrt{2} Y_2^1)$$

$$|\theta\rangle = |b_e 3d\rangle \sim \frac{1}{\sqrt{3}} (Y_2^2 - \sqrt{2} Y_2^{-1})$$

où le symbole $\sim$ signifie " se transforme orbitalement comme ". Les fonctions $|\alpha\rangle |\beta\rangle |\gamma\rangle$ et $|\delta\rangle |\theta\rangle$ appartiennent respectivement aux représentations irréductibles T_{2g} et E_g du groupe de

symétrie O_h de l'octaèdre non déformé. De même, les fonctions $|1\rangle$ et $|a\rangle$ $|b\rangle$ correspondent aux représentations Γ_{1g} et Γ_{3g} de D_{3d} . On remarquera que les orbitales intervenant dans notre problème sont nécessairement paires puisque nous n'avons fait intervenir que les orbitales d du chrome; l'indice g est par conséquent inutile, il sera sous entendu dans la suite du travail.

Toujours dans les axes $x'' y'' z''$, les cinq fonctions ci-dessus peuvent être exprimées au moyen d'harmoniques cubiques de la façon suivante

$$|a\rangle = |1_{t_2} 3d\rangle = u''$$

$$|\beta\rangle = |a_{t_2} 3d\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}} \left(v'' - i a'' + \frac{1}{\sqrt{2}} b'' + \frac{i}{\sqrt{2}} c'' \right)$$

$$|\gamma\rangle = |b_{t_2} 3d\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}} \left(v'' + i a'' + \frac{1}{\sqrt{2}} b'' - \frac{i}{\sqrt{2}} c'' \right)$$

$$|\delta\rangle = |a_e 3d\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}} \left(\frac{1}{\sqrt{2}} v'' - \frac{i}{\sqrt{2}} a'' - b'' - i c'' \right)$$

$$|\theta\rangle = |b_e 3d\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}} \left(\frac{1}{\sqrt{2}} v'' + \frac{i}{\sqrt{2}} a'' - b'' + i c'' \right)$$

où les fonctions $u'' v'' a'' b'' c''$ s'expriment comme suit

$$u'' \sim \frac{1}{\sqrt{3}} (2 z''^2 - x''^2 - y''^2) \quad v'' \sim (x''^2 - y''^2)$$

$$a'' \sim 2 x'' y'' \quad b'' \sim 2 x'' z'' \quad c'' \sim 2 y'' z''$$

En ce qui concerne les orbitales de ligandes, nous avons fait intervenir les orbitales atomiques 2p et 2s de l'oxygène. Sur chaque atome de ligande, nous avons défini un système d'axes local $x' y' z'$ et quantifié les trois orbitales 2p correspondantes selon ces trois directions. Ces fonctions sont simplement notées $x' y' z'$ (voir figure 2).

Les combinaisons des fonctions x' y' z' associées aux diverses représentations irréductibles du groupe D_{3d} sont assez faciles à trouver en se fondant sur la figure 2. Pour la représentation Γ_1 , les combinaisons sont les suivantes

$$|1_{a_1} \ 2s) = \frac{1}{\sqrt{6}} (s_1 + s_2 + s_3 + s_4 + s_5 + s_6)$$

$$|1_{a_1} \ 2p) = \frac{1}{\sqrt{6}} (z'_1 + z'_2 + z'_3 + z'_4 + z'_5 + z'_6)$$

$$|1_{t_2} \ 2p) = \frac{1}{\sqrt{6}} (y'_1 + y'_2 + y'_3 + y'_4 + y'_5 + y'_6)$$

ces trois fonctions tendant respectivement vers les fonctions $|a_1)$ et $|a)$ des représentations A_1 et T_2 du groupe O_h lorsque $\Delta\theta$ tend vers zéro. Ceci justifie la notation utilisée pour ces fonctions.

En ce qui concerne la représentation Γ_3 , on a pour les fonctions $|a)$ les combinaisons suivantes

$$|a \ y') = \frac{1}{\sqrt{6}} (e y'_1 + e^2 y'_2 + y'_3 + e y'_4 + e^2 y'_5 + y'_6)$$

$$|a \ x') = \frac{1}{\sqrt{6}} (e x'_1 + e^2 x'_2 + x'_3 - e x'_4 - e^2 x'_5 - x'_6)$$

$$|a \ z') = \frac{-1}{\sqrt{6}} (e z'_1 + e^2 z'_2 + z'_3 + e z'_4 + e^2 z'_5 + z'_6)$$

et pour les fonctions $|b)$ correspondantes

$$|b \ y') = \frac{1}{\sqrt{6}} (e^2 y'_1 + e y'_2 + y'_3 + e^2 y'_4 + e y'_5 + y'_6)$$

$$|b \ x') = \frac{1}{\sqrt{6}} (e^2 x'_1 + e x'_2 + x'_3 - e^2 x'_4 - e x'_5 - x'_6)$$

$$|b \ z') = \frac{-1}{\sqrt{6}} (e^2 z'_1 + e z'_2 + z'_3 + e^2 z'_4 + e z'_5 + z'_6)$$

la constante e étant égale à $e^{i \ 2\pi/3}$.

De même, les orbitales s de l'oxygène donnent

$$|a s) = \frac{1}{\sqrt{6}} (e s_1 + e^2 s_2 + s_3 + e s_4 + e^2 s_5 + s_6)$$

$$|b s) = \frac{1}{\sqrt{6}} (e^2 s_1 + e s_2 + s_3 + e^2 s_4 + e s_5 + s_6)$$

Notre étude portant sur un complexe peu déformé, nous avons intérêt à utiliser des fonctions Γ_3 qui correspondent, à la limite $\Delta\theta = 0$, avec des fonctions octaédriques. Cette condition est déjà remplie pour les fonctions $|a z') |b z')$ et $|a s) |b s)$ qui tendent vers les fonctions $|\delta) | \theta)$ de la représentation E du groupe O_h . En revanche, $|a y') |b y')$ respectivement $|a x') |b x')$ doivent être associées aux représentations T_2 et T_1 de O_h par les combinaisons linéaires suivantes

$$|a_{t_2} 2p) = -\frac{1}{2\sqrt{6}} |a y') - \frac{1}{2\sqrt{2}} |a x')$$

$$|b_{t_2} 2p) = -\frac{1}{2\sqrt{6}} |b y') + \frac{i}{2\sqrt{2}} |b x')$$

$$|a_{t_1} 2p) = -\frac{1}{2\sqrt{2}} |a y') + \frac{i}{2\sqrt{6}} |a x')$$

$$|b_{t_1} 2p) = -\frac{1}{2\sqrt{2}} |b y') - \frac{i}{2\sqrt{6}} |a x')$$

Les fonctions $|a)$ et $|b)$ étant dégénérées, il suffit d'établir les hamiltoniens à un électron en utilisant l'une quelconque de ces deux fonctions. Nous avons porté notre choix sur la fonction $|b)$.

En résumé, les orbitales γ_1 et γ_3 s'écrivent, telles que nous les avons utilisées, de la façon suivante

$$|1_{a_1} 2s) = \frac{1}{\sqrt{6}} (s_1 + s_2 + s_3 + s_4 + s_5 + s_6)$$

$$|1_{a_1} 2p) = \frac{1}{\sqrt{6}} (z'_1 + z'_2 + z'_3 + z'_4 + z'_5 + z'_6)$$

$$|1_{t_2} 2p) = \frac{1}{\sqrt{6}} (y'_1 + y'_2 + y'_3 + y'_4 + y'_5 + y'_6)$$

$$|b_e 2s) = \frac{1}{\sqrt{6}} (s_3 + s_6 + e^2 (s_1 + s_4) + e (s_2 + s_5))$$

$$|b_e 2p) = \frac{-1}{\sqrt{6}} (z'_3 + z'_6 + e^2 (z'_1 + z'_4) + e (z'_2 + z'_5))$$

$$|b_{t_1} 2p) = \frac{-1}{2\sqrt{2}} (y'_3 + y'_6 + e^2 (y'_1 + y'_4) + e (y'_2 + y'_5))$$

$$\frac{-i}{2\sqrt{6}} (x'_3 - x'_6 + e^2 (x'_1 - x'_4) + e (x'_2 - x'_5))$$

$$|b_{t_2} 2p) = \frac{-1}{2\sqrt{6}} (y'_3 + y'_6 + e^2 (y'_1 + y'_4) + e (y'_2 + y'_5))$$

$$\frac{+i}{2\sqrt{2}} (x'_3 - x'_6 + e^2 (x'_1 - x'_4) + e (x'_2 - x'_5))$$

En outre, on devra tenir compte d'une orbitale γ_2 , tendant à la limite octaédrique vers une fonction de la représentation T_1 de O_h

$$|2_{t_1} 2p) = \frac{-i}{2\sqrt{6}} (x'_3 - x'_6 + e^2 (x'_1 - x'_4) + e (x'_2 - x'_5))$$

$$\frac{-1}{2\sqrt{2}} (y'_3 + y'_6 + e^2 (y'_1 + y'_4) + e (y'_2 + y'_5))$$

Précisons enfin que notre modèle néglige les interactions entre ligandes, les recouvrements des fonctions d'onde des divers oxygènes étant faibles aux distances envisagées.

2.3 Hamiltoniens à un électron. Energie des orbitales γ_1 et γ_3

Nous avons calculé les éléments de matrice entre orbitales en utilisant la technique de WOLFSBERG et HELMHOLZ (1) telle que modifiée par BALLHAUSEN et GRAY⁽¹¹⁾. La méthode consiste à approximer l'énergie d'interaction entre deux orbitales atomiques $|a\rangle$ et $|b\rangle$, centrées sur deux atomes du complexe, au moyen de la relation

$$k_{ab} \sqrt{E_a E_b} S_{ab}$$

où S_{ab} est l'intégrale de recouvrement des deux orbitales, E_a et E_b leurs énergies et k_{ab} une constante qui peut dépendre de la nature de la liaison (coovalente) et dont la valeur est usuellement voisine de 2.

Dans le cas général, les éléments de matrice $\langle i|h|j\rangle$ entre deux orbitales de symétrie apparaîtront comme des combinaisons linéaires d'expressions du type ci-dessus. Toutefois si le calcul des recouvrements de groupe $\Delta_{ij} = \langle i|j\rangle$ ne fait intervenir qu'une seule espèce de recouvrement atomique (donc une seule constante k_{ab}), la méthode conduit à la relation simple

$$h_{ij} = k_{ab} \sqrt{h_{ii} h_{jj}} \Delta_{ij}$$

De plus, si l'on néglige les recouvrements entre les ligandes, les éléments diagonaux h_{ii} coïncident simplement avec les énergies des orbitales atomiques constitutives. Les deux conditions ci-dessus étant remplies, nous utiliserons dans ce travail des éléments de matrice à un électron définis par la relation

$$h_{ij} = k_{ab} \sqrt{E_i E_j} \Delta_{ij}$$

E_k désignant l'énergie de l'orbitale atomique figurant dans

l'expression de l'orbitale de symétrie $|k\rangle$.

Le calcul des matrices de recouvrement Δ_1 et Δ_3 relatives aux représentations Γ_1 et Γ_3 , ainsi que celui des hamiltoniens h_1 et h_3 correspondants s'effectue d'une manière purement géométrique. Il fait intervenir, en particulier, la symétrie du complexe ainsi que les propriétés de décomposition des fonctions $u'' v'' a'' b'' c''$ du chrome et $x' y' z'$ des oxygènes selon les directions de liaison. Les tableaux 2,1 et 2.2 ci-après donnent les expressions des matrices $\Delta_1 h_1$ et $\Delta_3 h_3$ en fonction de la déformation trigonale mesurée par l'angle $\Delta\theta$. Dans ces matrices, nous avons posé pour simplifier

$$s = \sin\Delta\theta \quad c = \cos\Delta\theta \quad p = \sin(2\Delta\theta) \quad q = \cos(2\Delta\theta)$$

et nous avons noté S_σ S_π et S_s les recouvrements atomiques⁽¹²⁾ relatifs aux liaisons σ π et σ -s respectivement. Nous avons, en outre, utilisé les symboles $\bar{E}_{dp}$ et $\bar{E}_{ds}$ pour désigner les énergies moyennes $\sqrt{E_{3d} E_{2p}}$ et $\sqrt{E_{3d} E_{2s}}$ respectivement.

Du fait de la non-orthogonalité des orbitales de symétrie, la recherche des énergies à un électron implique la résolution d'une équation séculaire du type

$$|h_{ij} - \Delta_{ij}E| = 0$$

le problème pouvant néanmoins être ramené à une recherche de valeurs propres au sens ordinaire moyennant une orthogonalisation préalable. Nous avons utilisé pour cela la technique d'orthogonalisation symétrique due à LÖWDIN⁽¹³⁾, technique qui présente l'avantage de modifier aussi peu que possible les orbitales et d'être particulièrement commode à traiter à l'ordinateur, l'hamiltonien transformé restant symétrique. La méthode consiste à opérer une transformation des orbitales de symétrie au moyen de la matrice $\Delta^{-1/2}$

$$|k_1\rangle = \sum_n |n\rangle \Delta_{nk}^{-1/2}$$

où les orbitales $|k_1\rangle$ sont maintenant orthonormées. Ceci équivaut à transformer les matrices Δ et h en

$$\Delta' = \Delta^{-1/2} \Delta \Delta^{-1/2} = I \quad \text{et} \quad h' = \Delta^{-1/2} h \Delta^{-1/2}$$

l'équation séculaire devenant alors

$$|h' - E I| = 0$$

Les fonctions propres de h' s'expriment évidemment dans la base des orbitales $|k\rangle$ de départ par la relation

$$\begin{aligned} |E_i\rangle &= \sum_k |k_1\rangle c_{ki} = \sum_k \left(\sum_n |n\rangle \Delta_{nk}^{-1/2} \right) c_{ki} \\ &= \sum_n |n\rangle \left(\sum_k \Delta_{nk}^{-1/2} c_{ki} \right) = \sum_n |n\rangle w_{ni} \end{aligned}$$

Les calculs numériques ont été traités électroniquement au moyen d'un programme qui, à partir des matrices Δ et h , donne directement les énergies E_i des orbitales moléculaires ainsi que la matrice des coefficients w_{ni} dont la $i^{\text{ème}}$ colonne exprime, sur la base des orbitales de symétrie, la composition de l'orbitale moléculaire d'énergie E_i .

Nous avons utilisé pour l'orbitale 3d du chrome les fonctions radiales calculées par RICHARDSON et al.⁽¹⁴⁾ pour divers états d'ionisation. Ces fonctions, du type "double-dzêta", se présentent sous la forme suivante

$$R_{3d} = A r^2 e^{-\zeta_1 r} + B r^2 e^{-\zeta_2 r}$$

ce qui permet, par interpolation sur les constantes A , B , ζ_1 , ζ_2 et renormation, de connaître la fonction relative à un état de ionisation fractionnaire.

En ce qui concerne les orbitales 2p et 2s de l'oxy-

gène, nous avons utilisé pour partie radiale une simple fonction de Slater

$$R_{2p} = R_{2s} = N r e^{-\zeta r}$$

Nous avons choisi l'exposant ζ de manière que cette fonction se rapproche le plus possible des orbitales calculées par WATSON⁽¹⁵⁾ ce qui conduit à la valeur $\zeta = 2,10$.

Les énergies E_{3d} et E_{2p} ont été prises égales aux électronégativités optiques données par JÖRGENSEN⁽¹⁶⁾ soit 6,4 eV pour l'orbitale 3d du chrome et 12,0 eV pour l'orbitale 2p de l'oxygène. Quant à l'énergie E_{2s} , nous lui avons donné la valeur de 30,0 eV ceci par comparaison des énergies d'ionisation de l'atome d'oxygène neutre⁽¹⁷⁾ et de l'électronégativité optique de l'orbitale 2p.

Lors d'un calcul préliminaire, nous avons procédé à une série de diagonalisations en symétrie octaédrique ($\Delta\theta=0$) afin de déterminer un jeu de valeurs adéquates pour les constantes k_σ , k_s , k_π . Notre choix a porté sur les valeurs $k_\sigma = k_s = 2,1$ et $k_\pi = 2,0$, valeurs donnant pour la séparation $t_2-e = 10 Dq$ ainsi que pour le transfert de charge $t_1 \rightarrow t_2$ des écarts d'énergie en bon accord avec l'expérience.

De plus, toujours pour $\Delta\theta = 0$, nous avons testé la charge effective sur le chrome en utilisant la méthode d'analyse de population électronique due à MULLIKEN⁽¹⁸⁾ et ajusté par interpolation la fonction R_{3d} jusqu'à obtention d'une relation auto-cohérente pour une charge de +2,4. Dans ces conditions, la fonction R_{3d} est la suivante

$$R_{3d} = 60,665676 r^2 e^{-4,95 r} + 3,337904 r^2 e^{-2,08 r}$$

les recouvrements atomiques correspondants valant

$$S_{\sigma} = 0,12339470$$

$$S_s = 0,11817615$$

$$S_{\pi} = 0,06525639$$

Nous avons ensuite introduit la déformation axiale entre les limites $\Delta\theta = -8^{\circ}$ (traction) et $\Delta\theta = 8^{\circ}$ (compression).

Le graphique 2 ci-après montre l'évolution de l'énergie des diverses orbitales trigonales en fonction de l'angle $\Delta\theta$.

* * * * *

T A B L E A U _ 2.1

MATRICE DE RECOUVREMENT Δ_1

$ 1_{t_2} \ 3d\rangle$	$ 1_{t_2} \ 2p\rangle$	$ 1_{a_1} \ 2p\rangle$	$ 1_{a_1} \ 2s\rangle$
1,0	$2(1-2s^2 - \frac{p}{2\sqrt{2}})S_{\pi}$	$-\sqrt{\frac{3}{2}}(s^2 - 2p)S_{\sigma}$	$\sqrt{\frac{3}{2}}(s^2 - 2p)S_s$
	1,0	0,0	0,0
		1,0	0,0
			1,0

HAMILTONIEN A UN ELECTRON h_1

$ 1_{t_2} \ 3d\rangle$	$ 1_{t_2} \ 2p\rangle$	$ 1_{a_1} \ 2p\rangle$	$ 1_{a_1} \ 2s\rangle$
E_{3d}	$k_{\pi} \Delta_{12} \ \bar{E}_{dp}$	$k_{\sigma} \Delta_{13} \ \bar{E}_{dp}$	$k_s \Delta_{14} \ \bar{E}_{ds}$
	E_{2p}	0,0	0,0
		E_{2p}	0,0
			E_{2s}

MATRICE DE RECOUVREMENT Δ_3

$ b_{t_2} \ 3d\rangle$	$ b_{t_2} \ 2p\rangle$	$ b_e \ 3d\rangle$	$ b_e \ 2s\rangle$	$ b_e \ 2p\rangle$	$ b_{t_1} \ 2p\rangle$
1,0	$2(\frac{1}{4} + \frac{3}{4}c - \frac{s^2}{2} + \frac{p}{4\sqrt{2}}) \cdot S_\pi$	0,0	$\frac{\sqrt{3}}{2}(\sqrt{2}s^2 + p)$	$\frac{\sqrt{3}}{2}(\sqrt{2}s^2 + p)$	$\frac{\sqrt{3}}{2}(1 - c + \frac{p}{2}) S_\pi$
	1,0	$\frac{3}{2}(s - \frac{p}{2}) S_\pi$	0,0	0,0	0,0
		1,0	$\sqrt{3}(1 - \frac{3}{2}s^2) S$	$\sqrt{3}(1 - \frac{3}{2}s^2) S_\sigma$	$-\frac{\sqrt{3}}{2}(s + \frac{3}{2}p) S_\pi$
			1,0	0,0	0,0
				1,0	0,0
					1,0

T A B L E A U 2.2 (suite)

HAMILTONIEN A UN ELECTRON h_3

$|b_{t_2} \ 3d\rangle$ $|b_{t_2} \ 2p\rangle$ $|b_e \ 3d\rangle$ $|b_e \ 2s\rangle$ $|b_e \ 2p\rangle$ $|b_{t_1} \ 2p\rangle$

E_{3d}	$k_{\pi} \Delta_{12} \bar{E}_{dp}$	0,0	$k_s \Delta_{14} \bar{E}_{ds}$	$k_{\sigma} \Delta_{15} \bar{E}_{dp}$	$k_{\pi} \Delta_{16} \bar{E}_{dp}$
E_{2p}	$k_{\pi} \Delta_{23} \bar{E}_{dp}$	0,0	0,0	0,0	0,0
	E_{3d}		$k_s \Delta_{34} \bar{E}_{ds}$	$k_{\sigma} \Delta_{35} \bar{E}_{dp}$	$k_{\pi} \Delta_{36} \bar{E}_{dp}$
			E_{2s}	0,0	0,0
				E_{2p}	0,0
					E_{2p}

C H A P I T R E 3.

LES FONCTIONS D'ONDE DES TERMES EXCITES.

Les configurations intervenant dans notre problème sont toutes à 3 ou 7 électrons ou trous.

Le terme fondamental est le quadruplet Γ_2 de la configuration $\gamma_3^2 \gamma_1$. Les opérateurs $\Lambda_{||}$ et $\Lambda_{\perp}$ étant respectivement associés, pour leur partie orbitale, aux représentations Γ_2 et Γ_3 de D_{3d} , les termes excités susceptibles d'intervenir dans le calcul appartiendront nécessairement aux représentations $\Gamma_1 (\Lambda_{||})$ et $\Gamma_3 (\Lambda_{\perp})$.

Les règles de multiplication des représentations, jointes au principe de Pauli, nous donnent pour chaque configuration un ensemble de termes Γ_1 et Γ_3 possibles. Nous avons fait figurer dans le tableau ci-dessous les différents types de configurations intervenant dans le calcul ainsi que ceux de leurs termes Γ_1 ou Γ_3 ayant un élément de matrice non nul avec le quadruplet fondamental.

γ_3^3	${}^2\Gamma_3$	
$\gamma_3^2 \gamma_1$	${}^2\Gamma_1, {}^2\Gamma_3$	
$\gamma_3 \gamma_1^2$	${}^2\Gamma_3$	
$\gamma_3^2 \gamma'_3$	${}^2\Gamma_3, {}^4\Gamma_3$	(parenté $\gamma_3^2 {}^2\Gamma_3$)

$$\begin{array}{ll}
 \gamma_3 \gamma_1 \gamma'_3 & {}^2\Gamma_1, {}^4\Gamma_1, {}^2\Gamma_3, {}^4\Gamma_3 \\
 \gamma_3 \gamma_1 \gamma'_1 & {}^2\Gamma_3, {}^4\Gamma_3 \\
 \gamma_3 \gamma_1 \gamma_2 & {}^2\Gamma_3, {}^4\Gamma_3 \\
 \gamma_3^2 \gamma_2 & {}^2\Gamma_1, {}^4\Gamma_1
 \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{l} \gamma_3 \gamma_1 \gamma'_3 \\ \gamma_3 \gamma_1 \gamma'_1 \\ \gamma_3 \gamma_1 \gamma_2 \\ \gamma_3^2 \gamma_2 \end{array}} \right] \begin{array}{l} \\ \\ (\text{parenté } \gamma_3 \gamma_1 {}^3\Gamma_3) \\ \\ (\text{parenté } \gamma_3^2 {}^3\Gamma_2) \end{array}$$

$$\begin{array}{ll}
 \gamma_3^2 \gamma_1 \gamma'_3 \gamma''_3 & {}^2\Gamma_1, {}^4\Gamma_1, {}^6\Gamma_1 \\
 & {}^2\Gamma_3, {}^4\Gamma_3, {}^6\Gamma_3 \\
 \gamma_3^2 \gamma_1 \gamma'_3 \gamma'_1 & {}^2\Gamma_3, {}^4\Gamma_3, {}^6\Gamma_3 \quad (\text{parenté } \gamma_3^2 \gamma_1 {}^4\Gamma_2) \\
 \gamma_3^2 \gamma_1 \gamma'_3 \gamma_2 & {}^2\Gamma_3, {}^4\Gamma_3, {}^6\Gamma_3
 \end{array}$$

Il est à remarquer que l'usage de fonctions d'onde construites sur les représentations purement trigonales présente un important inconvénient. En effet, lorsque nous allons tenir compte de l'interaction électrostatique interélectronique, cet opérateur va présenter des éléments de matrice entre des configurations d'énergies très voisines, leur écart énergétique tendant vers zéro à la limite octaédrique (par exemple $\gamma_3^2 \gamma_1$ et γ_3^3). Ceci signifie que ces configurations sont étroitement mêlées dans les états propres de l'énergie totale. Pour pallier cette difficulté, nous avons avantage à utiliser des fonctions d'onde, construites sur des combinaisons de configurations trigonales, qui tendent vers des termes octaédriques lorsque $\Delta\theta$ tend vers zéro ce qui diagonalise la majeure partie de l'interaction électrostatique. Comme nous le verrons par la suite, nous avons du reste approximé cette interaction en l'évaluant en symétrie cubique.

Les représentations du groupe octaédrique O_h se réduisant, en symétrie trigonale, selon les représentations Γ_1 et Γ_3 de D_{3d} sont les représentations E, T_1 , T_2 . La réduction s'effectue selon le schéma suivant

E	$ \delta\rangle$	- - - - -	$ a\rangle$	Γ_3
	$ \theta\rangle$	- - - - -	$ b\rangle$	
T_1	$ \zeta\rangle$	- - - - -	$ 2\rangle$	Γ_2
	$ \xi\rangle$	- - - - -	$ a\rangle$	Γ_3
	$ \eta\rangle$	- - - - -	$ b\rangle$	
T_2	$ \alpha\rangle$	- - - - -	$ 1\rangle$	Γ_1
	$ \beta\rangle$	- - - - -	$ a\rangle$	Γ_3
	$ \gamma\rangle$	- - - - -	$ b\rangle$	

On trouvera dans le tableau 3 ci-après les nouveaux états trigonaux regroupés selon leurs limites cubiques. La notation utilisée a été choisie de façon à définir à la fois le comportement octaédrique limite et le caractère trigonal des divers états. Ainsi, par exemple, une fonction notée $|E \alpha M\rangle$ est une fonction trigonale $|\Gamma_3 \alpha M\rangle$ tendant, selon le tableau de réduction ci-dessus, vers une fonction octaédrique $|E \delta M\rangle$. De même, une fonction notée $|T_2 1M\rangle$ est une fonction trigonale $|1\rangle$ tendant, par conséquent, vers une fonction octaédrique $|T_2 \alpha M\rangle$ etc...

Les expressions " à un électron " des diverses fonctions du tableau 3 figurent dans l'appendice 1.

* * * * *

FONCTIONS TRIGONALES A LIMITES OCTAEDRIQUES

Configuration t₂³

Configuration $t_2^2 e$

$$|t_2^2(^3T_1)e^4T_1\ a,\ b\ \frac{3}{2}) = -\frac{1}{\sqrt{2}} (|Y_3^2(^3\Gamma_2)Y_3'\ ^4\Gamma_3\ a,\ b\ \frac{3}{2}) - |Y_1\ Y_3(^3\Gamma_3)Y_3'\ ^4\Gamma_3\ a,\ b\ \frac{3}{2}))$$

$$|t_2^2(^3T_1)e^2T_1\ a,\ b\ \frac{1}{2}) = \frac{1}{\sqrt{2}} (|Y_3^2(^3\Gamma_2)Y_3'\ ^2\Gamma_3\ a,\ b\ \frac{1}{2}) + |Y_1\ Y_3(^3\Gamma_3)Y_3'\ ^2\Gamma_3\ a,\ b\ \frac{1}{2}))$$

$$|t_2^3(^3T_1)e^4T_2\ \ 1\ \ \frac{3}{2}) = -\ Y_1\ Y_3(^3\Gamma_3)Y_3'\ ^4\Gamma_3\ \ 1\ \ \frac{3}{2})$$

$$|t_2^3(^3T_1)e^4T_2\ a,\ b\ \frac{3}{2}) = -\frac{1}{\sqrt{2}} (|Y_3^2(^3\Gamma_2)Y_3'\ ^4\Gamma_3\ a,\ b\ \frac{3}{2}) + |Y_1\ Y_3(^3\Gamma_3)Y_3'\ ^4\Gamma_3\ a,\ b\ \frac{3}{2}))$$

$$|t_2^3(^3T_1)e^2T_2\ \ 1\ \ \frac{1}{2}) = -\ |Y_1\ Y_3(^3\Gamma_3)Y_3'\ ^2\Gamma_1\ \frac{1}{2})$$

$$|t_2^3(^3T_1)e^2T_2\ a,\ b\ \frac{1}{2}) = -\frac{1}{\sqrt{2}} (|Y_3^2(^3\Gamma_2)Y_3'\ ^2\Gamma_3\ a,\ b\ \frac{1}{2}) - |Y_1\ Y_3(^3\Gamma_3)Y_3'\ ^2\Gamma_3\ a,\ b\ \frac{1}{2}))$$

Configuration $t_2^2 t_2'$

$$|t_2^2(^3T_1)t_2'^4E_{a,b} \frac{3}{2}\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}} (|V_3^2(^3\Gamma_2)V_3'^4\Gamma_{3a,b} \frac{3}{2}\rangle - |V_1V_3(^3\Gamma_3)V_3'^4\Gamma_{3a,b} \frac{3}{2}\rangle + |V_1V_3(^3\Gamma_3)V_1'^4\Gamma_{3a,b} \frac{3}{2}\rangle)$$

$$|t_2^2(^3T_1)t_2'^2E_{a,b} \frac{1}{2}\rangle = -\frac{1}{\sqrt{3}} (|V_3^2(^3\Gamma_2)V_3'^2\Gamma_{3a,b} \frac{1}{2}\rangle + |V_1V_3(^3\Gamma_3)V_3'^2\Gamma_{3a,b} \frac{1}{2}\rangle - |V_1V_3(^3\Gamma_3)V_1'^2\Gamma_{3a,b} \frac{1}{2}\rangle)$$

$$|t_2^2(^3T_1)t_2'^4T_{1a,b} \frac{3}{2}\rangle = \frac{1}{\sqrt{6}} (|V_3^2(^3\Gamma_2)V_3'^4\Gamma_{3a,b} \frac{3}{2}\rangle + 2|V_1V_3(^3\Gamma_3)V_3'^4\Gamma_{3a,b} \frac{3}{2}\rangle + |V_1V_3(^3\Gamma_3)V_3'^4\Gamma_{3a,b} \frac{3}{2}\rangle)$$

$$|t_2^2(^3T_1)t_2'^2T_{1a,b} \frac{1}{2}\rangle = -\frac{1}{\sqrt{6}} (|V_3^2(^3\Gamma_2)V_3'^2\Gamma_{3a,b} \frac{1}{2}\rangle - 2|V_1V_3(^3\Gamma_3)V_3'^2\Gamma_{3a,b} \frac{1}{2}\rangle - |V_1V_3(^3\Gamma_3)V_3'^2\Gamma_{3a,b} \frac{1}{2}\rangle)$$

$$|t_2^2(^3T_1)t_2'^4T_2 \frac{1}{2}\rangle = -|V_1V_3(^3\Gamma_3)V_3'^4\Gamma_{1\frac{3}{2}}\rangle$$

$$|t_2^2(^3T_1)t_2'^4 \frac{3}{2}\rangle = -\frac{1}{\sqrt{2}} (|V_3^2(^3\Gamma_2)V_3'^4\Gamma_{3a,b} \frac{3}{2}\rangle - |V_1V_3(^3\Gamma_3)V_3'^4\Gamma_{3a,b} \frac{3}{2}\rangle)$$

Configuration $t_2^2 t_1'$ (suite)

$$|t_2^2(^3T_1)t_1'^2(^1T_2) = - |V_1 V_3(^3\Gamma_3) \gamma_3'^2 \Gamma_1^1 \frac{1}{2})$$

$$|t_2^2(^3T_1)t_1'^2(^2T_2 \text{ a, b } \frac{1}{2}) = \frac{1}{\sqrt{2}} (|V_3^2(^3\Gamma_2) \gamma_3'^2 \Gamma_3 \text{ a, b } \frac{1}{2}) + |V_1 V_3(^3\Gamma_3) \gamma_1'^2 \Gamma_3 \text{ a, b } \frac{1}{2}))$$

Configuration $t_2^2 t_1$

$$|t_2^2(^3T_1)t_1^4(^4A_1 \frac{3}{2}) = \frac{1}{\sqrt{3}} (\sqrt{2} |V_1 V_3(^3\Gamma_3) \gamma_3'^4 \Gamma_1^3 \frac{3}{2}) - |V_3^2(^3\Gamma_2) \gamma_2'^4 \Gamma_1^3 \frac{3}{2}))$$

$$|t_2^2(^3T_1)t_1^2(^2A_1 \frac{1}{2}) = \frac{1}{\sqrt{3}} (\sqrt{2} |V_1 V_3(^3\Gamma_3) \gamma_3'^2 \Gamma_1^1 \frac{1}{2}) - |V_3^2(^3\Gamma_2) \gamma_2'^2 \Gamma_1^1 \frac{1}{2}))$$

$$|t_2^2(^3T_1)t_1^4(^4E \text{ a, b } \frac{3}{2}) = - \frac{1}{\sqrt{3}} (|V_3^2(^3\Gamma_2) \gamma_3'^4 \Gamma_3 \text{ a, b } \frac{3}{2}) + |V_1 V_3(^3\Gamma_3) \gamma_2'^4 \Gamma_3 \text{ a, b } \frac{3}{2}))$$

$$|t_2^2(^3T_1)t_1^4(^4E \text{ a, b } \frac{1}{2}) = \frac{1}{\sqrt{3}} (|V_3^2(^3\Gamma_2) \gamma_3'^2 \Gamma_3 \text{ a, b } \frac{1}{2}) - |V_1 V_3(^3\Gamma_3) \gamma_2'^2 \Gamma_3 \text{ a, b } \frac{1}{2}))$$

Configuration $t_2^2 t_1$ (suite)

$$|t_2^2(^3T_1)t_1^4 T_1^{a,b} \frac{3}{2}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|V_3^2(^3\Gamma_2)\gamma_2' \frac{4}{2} \Gamma_3^{a,b} \frac{3}{2}\rangle - |V_1 \gamma_3(^3\Gamma_3)\gamma_2' \frac{4}{2} \Gamma_3^{a,b} \frac{3}{2}\rangle)$$

$$|t_2^2(^3T_1)t_1^2 T_1^{a,b} \frac{1}{2}\rangle = -\frac{1}{\sqrt{2}} (|V_3^2(^3\Gamma_2)\gamma_3' \frac{2}{2} \Gamma_3^{a,b} \frac{1}{2}\rangle + |V_1 \gamma_3(^3\Gamma_3)\gamma_2' \frac{2}{2} \Gamma_3^{a,b} \frac{1}{2}\rangle)$$

$$|t_2^2(^3T_1)t_1^4 T_2^1 \frac{3}{2}\rangle = -\frac{1}{\sqrt{3}} (|V_1 \gamma_3(^3\Gamma_3)\gamma_3' \frac{4}{2} \Gamma_1 \frac{3}{2}\rangle - \sqrt{2} |V_3^2(^3\Gamma_2)\gamma_2' \frac{4}{2} \Gamma_1 \frac{3}{2}\rangle)$$

$$|t_2^2(^3T_1)t_1^4 T_2^{a,b} \frac{3}{2}\rangle = \frac{1}{\sqrt{6}} (|V_3^2(^3\Gamma_2)\gamma_3' \frac{4}{2} \Gamma_3^{a,b} \frac{3}{2}\rangle - 2 |V_1 \gamma_3(^3\Gamma_3)\gamma_3' \frac{4}{2} \Gamma_3^{a,b} \frac{3}{2}\rangle - |V_1 \gamma_3(^3\Gamma_3)\gamma_2' \frac{4}{2} \Gamma_3^{a,b} \frac{3}{2}\rangle)$$

$$|t_2^2(^3T_1)t_1^2 T_2^1 \frac{1}{2}\rangle = -\frac{1}{\sqrt{3}} (|V_1 \gamma_3(^3\Gamma_3)\gamma_3' \frac{2}{2} \Gamma_1 \frac{1}{2}\rangle - \sqrt{2} |V_3^2(^3\Gamma_2)\gamma_2' \frac{2}{2} \Gamma_1 \frac{1}{2}\rangle)$$

$$|t_2^2(^3T_1)t_1^2 T_2^{a,b} \frac{1}{2}\rangle = -\frac{1}{\sqrt{6}} (|V_3^2(^3\Gamma_2)\gamma_3' \frac{2}{2} \Gamma_3^{a,b} \frac{1}{2}\rangle + 2 |V_1 \gamma_3(^3\Gamma_3)\gamma_3' \frac{2}{2} \Gamma_3^{a,b} \frac{1}{2}\rangle + |V_1 \gamma_3(^3\Gamma_3)\gamma_2' \frac{2}{2} \Gamma_3^{a,b} \frac{1}{2}\rangle)$$

C H A P I T R E 4.

CALCUL DE LA STRUCTURE FINE 2 D

4.1 Les éléments de matrice de $\Lambda_{\parallel}$ et $\Lambda_{\perp}$.

Les composantes $+M_0$ et $-M_0$ ($M_0 = \frac{3}{2}$ ou $\frac{1}{2}$) des deux doublets de Kramers fondamentaux étant identiquement perturbées en l'absence de champ magnétique, nous avons utilisé pour le calcul les fonctions de M_0 positif.

Comme nous l'avons déjà dit, il s'agit de calculer, entre le quadruplet fondamental $^4\Gamma_2$ et les termes excités de symétrie Γ_1 ou Γ_3 , les éléments de matrice

$$(\Gamma_2 \frac{3}{2} M_0 | \Lambda_{\parallel} | \Gamma_1 S M)$$

$$(\Gamma_2 \frac{3}{2} M_0 | \Lambda_{\perp} | \Gamma_3 S a M)$$

$$(\Gamma_2 \frac{3}{2} M_0 | \Lambda_{\perp} | \Gamma_3 S b M)$$

avec $M_0 = \frac{3}{2}$ ou $\frac{1}{2}$ et $S = \frac{1}{2}$, $\frac{3}{2}$ ou $\frac{5}{2}$.

Par application du théorème de Wigner-Eckart à la partie de spin de ces éléments, et du théorème de Wigner-Eckart généralisé aux groupes ponctuels à leur partie orbitale, on peut facilement montrer que l'on a, en tenant compte des règles de sélection des coefficients de Clebsch-Gordan

$$(\Gamma_2 \frac{3}{2} M_0 | \Lambda_{\parallel} | \Gamma_1 S M) = A (1 S \frac{3}{2} M_0 | 1 S 0 M)$$

$$(\Gamma_2 \frac{3}{2} M_0 | \Lambda_{\perp} | \Gamma_3 S a M) = \frac{B}{\sqrt{2}} (1 S \frac{3}{2} M_0 | 1 S -1 (M_0+1))$$

$$(\Gamma_2 \frac{3}{2} M_0 | \Lambda_{\perp} | \Gamma_3 S b M) = \frac{-B}{\sqrt{2}} (1 S \frac{3}{2} M_0 | 1 S 1 (M_0-1))$$

Les constantes A et B sont indépendantes de M_0 et M

et sont, par conséquent, valables pour tous les éléments de matrice relatifs à un terme donné. On les calculera une fois pour toute en utilisant une des fonction à un électron données en appendice.

4.2 Contributions des diverses configurations octaédriques.

Configurations du type t_2^3

Calculées selon la technique décrite au paragraphe précédent, les contributions à la structure fine 2D sont les suivantes

$${}^2E \quad \frac{-\frac{1}{9} |(a|u_b|b)|^2}{\Delta E({}^2E)}$$

$${}^2T_1 \quad \frac{-\frac{2}{9} |(a|u_b|b)|^2}{\Delta E({}^2T_1)}$$

$${}^2T_{21} \quad \frac{\frac{2}{3} |(b|u_z|b)|^2}{\Delta E({}^2T_{21})}$$

$${}^2T_{2a,b} \quad \frac{-\frac{2}{3} |(b|u_b|1)|^2}{\Delta E({}^2T_{2a,b})}$$

Les dénominateurs $\Delta E(\Gamma S \nu)$ sont définis par la relation $\Delta E(\Gamma S \nu) = E(\Gamma S \nu) - E(A_2)$ et sont, par conséquent, tous positifs.

Les opérateurs à un électron u_a et u_b se transforment, sous les opérations de D_{3d} , comme les fonctions de base $|a\rangle$ et $|b\rangle$ de la représentation Γ_3 . Ils sont reliés

aux opérateurs u_+ et u_- par les relations

$$u_a = - \frac{u_+}{\sqrt{2}} \quad u_b = \frac{u_-}{\sqrt{2}}$$

et leurs éléments de matrice entre les diverses orbitales moléculaires sont calculables, de même que ceux de u_z , au moyen des formules données en appendice.

L'élément de matrice $\langle a | u_b | b \rangle$, bien qu'autorisé par la théorie des groupes, est nul pour la configuration t_2^3 . La seule contribution de cette configuration à la structure fine est donc celle du doublet 2T_2 .

Comme nous l'avons dit, l'énergie d'un état $|\Gamma S \nu M\rangle$ est représentée par l'élément diagonal de l'hamiltonien

$$H_0 = \sum_i h_i + Q$$

où $\sum_i h_i$ donne la somme des énergies électroniques et Q la correction due à la répulsion électrostatique interélectronique.

L'énergie relative au doublet 2T_2 est la suivante

$$E({}^2T_2 1) = E({}^2T_2 a, b) = e_1 + 2 e_3 + Q({}^2T_2)$$

le symbole e_i désignant l'énergie de l'orbitale correspondante telle qu'on peut la lire sur le graphique du chapitre 2. L'énergie du quadruplet 4A_2 fondamental étant égale à

$$E({}^4A_2) = e_1 + 2 e_3 + Q({}^4A_2)$$

on aura pour les dénominateurs $\Delta E({}^2T_2 1)$ et $\Delta E({}^2T_2 a, b)$ la valeur octaédrique commune

$$Q({}^2T_2) - Q({}^4A_2) = \Delta_{T_2}$$

La structure fine 2D due à la configuration t_2^3

s'écrit donc

$$(2D)_{t_2^3} = \frac{2}{3 \Delta_{T_2}} (K_{\parallel} - K_{\perp})$$

expression dans laquelle nous avons posé

$$K_{\parallel} = |(b|u_z|b)|^2 \quad K_{\perp} = |(b|u_b|1)|^2$$

Le calcul étant fait, pour l'instant, en négligeant l'interaction de configuration, l'écart d'énergie Δ_{T_2} a été évalué en corrigeant la valeur expérimentale

$$E(^2T_2) - E(^4A_2) = 2,63 \text{ eV} \quad (\text{WOOD}^{(19)})$$

de la contribution de cette interaction calculée selon le procédé décrit au paragraphe 4.4. Cette correction valant 0,54 eV, on obtient $\Delta_{T_2} = 3,17 \text{ eV}$ ce qui donne pour $(2D)_{t_2^3}$ la relation

$$(2D)_{t_2^3} = 0,2103 (K_{\parallel} - K_{\perp}) \quad (\text{eV})$$

Notre modèle ne comporte évidemment qu'une configuration du type t_2^3 , la configuration ionique t_2^3 que nous avons traitée ci-dessus.

Configurations du type t_2^2e .

Les contributions des divers termes sont ici les suivantes

$$t_2^2(^3T_1)e \quad ^4T_1 \quad \frac{\frac{1}{9} |(a|u_b|b') - (b'|u_b|1)|^2}{\Delta E(^4T_1)}$$

$$t_2^2(^3T_1)e^2T_1 \quad - \frac{\frac{1}{9} |(a|u_b|b') - (b'|u_b|1)|^2}{\Delta E(^2T_1)}$$

$$t_2^2(^3T_1)e^4T_2 \quad - \frac{\frac{4}{9} |(b|u_z|b')|^2}{\Delta E(^4T_2)}$$

$$t_2^2(^3T_1)e^4T_2 \quad a, b \quad \frac{\frac{1}{9} |(a|u_b|b') + (b'|u_b|1)|^2}{\Delta E(^4T_2 \quad a, b)}$$

$$t_2^2(^3T_1)e^2T_2 \quad - \frac{\frac{4}{9} |(b|u_z|b')|^2}{\Delta E(^2T_2)}$$

$$t_2^2(^3T_1)e^2T_2 \quad a, b \quad - \frac{\frac{1}{9} |(a|u_b|b') + (b'|u_b|1)|^2}{\Delta E(^2T_2 \quad a, b)}$$

Les énergies $E(^4T_2)$, $E(^4T_2 \quad a, b)$, $E(^2T_2)$ et $E(^2T_2 \quad a, b)$ sont les suivantes

$$E(^4T_2) = e_1 + e_3 + e'_3 + Q(^4T_2)$$

$$E(^4T_2 \quad a, b) = \frac{1}{2} (e_1 + 3e_3 + 2e'_3) + Q(^4T_2)$$

$$E(^2T_2) = e_1 + e_3 + e'_3 + Q(^2T_2)$$

$$E(^2T_2 \quad a, b) = \frac{1}{2} (e_1 + 3e_3 + 2e'_3) + Q(^2T_2)$$

expressions que l'on peut encore modifier de la manière suivante

$$E(^4T_2 \ 1) = e_1 + e_3 + e'_3 + Q(^4T_2)$$

$$E(^4T_2 \ a, b) = e_1 + e_3 + e'_3 + Q(^4T_2) + \mu$$

$$E(^2T_2 \ 1) = e_1 + e_3 + e'_3 + Q(^4T_2) + J_{T_2}$$

$$E(^2T_2 \ a, b) = e_1 + e_3 + e'_3 + Q(^4T_2) + \mu + J_{T_2}$$

où $\mu = \frac{1}{2} (e_3 - e_1)$ représente la différence d'énergie "trigonale" entre deux orbitales, γ_1 et γ_3 , qui convergent, à la limite $\Delta\theta = 0$, vers une orbitale t_2 de la symétrie octaédrique. Quant au paramètre J_{T_2} , il représente l'écart d'énergie électrostatique $Q(^2T_2) - Q(^4T_2)$, écart dû à la différence des énergies d'échange.

L'énergie du quadruplet 4A_2 étant égale à

$$E(^4A_2) = e_1 + 2e_3 + Q(^4A_2)$$

on aura pour les dénominateurs ΔE les relations suivantes

$$\Delta E(^4T_2 \ 1) = e'_3 - e_3 + Q(^4T_2) - Q(^4A_2) = \Delta_{T_2}$$

$$\Delta E(^4T_2 \ a, b) = \Delta_{T_2} + \mu = \Delta_{T_2} (1 + \mu')$$

$$\Delta E(^2T_2 \ 1) = \Delta_{T_2} + J_{T_2} = \Delta_{T_2} (1 + J'_{T_2})$$

$$\Delta E(^2T_2 \ a, b) = \Delta_{T_2} + \mu + J_{T_2} = \Delta_{T_2} (1 + \mu' + J'_{T_2})$$

dans lesquelles nous avons posé $\mu' = \frac{\mu}{\Delta_{T_2}}$ et $J'_{T_2} = \frac{J}{\Delta_{T_2}}$

Si on pose encore

$$K_{\parallel} = |(b|u_z|b')|^2 \quad K_{\perp} = \frac{1}{4} \left| (a|u_b|b') + (b'|u_b|1) \right|^2$$

la contribution au facteur 2D du doublet et du quadruplet T_2 prendra la forme suivante

$$(2D)_{T_2} = -\frac{4}{9 \Delta_{T_2}} \left(\frac{J'_{T_2} K_{\parallel}}{1 + J'_{T_2}} - \frac{J'_{T_2} K_{\perp}}{(1 + \mu' + J'_{T_2})(1 + \mu')} \right)$$

expression qui, au premier degré en μ' , se réduit à

$$(2D)_{T_2} = -\frac{4}{9 \Delta_{T_2}} \left((K_{\parallel} - K_{\perp}) \frac{J'_{T_2}}{1 + J'_{T_2}} + K_{\perp} \mu' \left(1 - \frac{1}{(1 + J'_{T_2})^2} \right) \right)$$

De façon toute semblable, on aura pour 2T_1 et 4T_1

$$E({}^4T_1) = \frac{1}{2} (e_1 + 3e_3 + 2e'_3) + Q({}^4T_1)$$

$$E({}^2T_1) = \frac{1}{2} (e_1 + 3e_3 + 2e'_3) + Q({}^4T_1) + J_{T_1}$$

Il en résulte pour les dénominateurs les expressions suivantes

$$\Delta E({}^4T_1) = \frac{1}{2} (2e'_3 - e_1 - e_3) + Q({}^4T_1) - Q({}^4A_2) = \Delta_{T_1}$$

$$\Delta E({}^2T_1) = \Delta_{T_1} + J_{T_1} = \Delta_{T_1} (1 + J'_{T_1})$$

avec, comme précédemment $J' = \frac{J}{\Delta}$

En notant $K' = \frac{1}{4} \left| (a|u_b|b') - (b'|u_b|1) \right|^2$, la contribution $(2D)_{T_1}$ à la structure fine prend la forme

$$(2D)_{T_1} = \frac{4 K'}{9 \Delta_{T_1}} \left(\frac{J'_{T_1}}{1 + J'_{T_1}} \right)$$

Notre modèle comporte trois configurations du type t_2^2 à savoir la configuration ionique t_2^2 et les deux configurations de transfert de charge $e_1 \rightarrow t_2$ qui, notées en trous, s'écrivent $\bar{t}_2^2 \bar{e}_1(p)$ et $\bar{t}_2^2 \bar{e}_1(s)$.

En ce qui concerne la configuration ionique, les valeurs des paramètres Δ_{T_2} et Δ_{T_1} peuvent être déduites des mesures de WOOD⁽¹⁹⁾

$$\Delta_{T_2} = 2,0 \text{ eV} \quad \Delta_{T_1} = 3,0 \text{ eV}$$

Notre modèle LCAO donne par ailleurs

$$\mu = -0,0165 \text{ eV} \quad J_{T_2} = 1,72 \text{ eV}$$

Avec ces valeurs, le facteur $(2D)_{T_2}$ s'écrit

$$(2D)_{T_2} = -0,1027 (K'_{\parallel} - K'_1) + 0,0013 K'_1 \text{ (eV)}$$

ce qui, pour $\Delta\theta = 8^\circ$ ($K'_{\parallel} = 0,00222684$ et $K'_1 = 0,00169573$), nous conduit à la valeur

$$(2D)_{T_2} = -0,00005454 + 0,00000222 \text{ eV soit } 5 \cdot 10^{-5} \text{ eV}$$

le second terme étant parfaitement négligeable à la précision de notre modèle. On voit donc que, même pour les valeurs extrêmes du paramètre $\Delta\theta$, le terme en μ (terme de "champ" trigonal) est négligeable en regard de la contribution en $(K'_{\parallel} - K'_1)$ laquelle représente l'effet de l'anisotropie de l'opérateur de couplage spin-orbite Λ . Nous utiliserons pour le calcul la relation simplifiée

$$\begin{aligned} (2D)_{T_2} &= -\frac{4}{9 \Delta_{T_2}} \left(\frac{J'_{T_2}}{1 + J'_{T_2}} \right) (K'_{\parallel} - K'_1) \\ &= -0,1027 (K'_{\parallel} - K'_1) \text{ (eV)} \end{aligned}$$

Pour ce qui est de la contribution $(2D)_{T_1}$ on aura

$$\frac{4 K'}{9 \Delta_{T_1}} = 0,00000176 \text{ soit } 2 \cdot 10^{-6} \text{ eV}$$

Quelle que soit la valeur de l'énergie d'échange J_{T_1} , on aura toujours

$$(2D)_{T_1} \leq 4 \cdot 10^{-2} (2D)_{T_2}$$

ce qui rend le calcul de cette contribution inutile.

Dans le cas des contributions de transfert de charge, le terme $(2D)_T$ est également négligeable. Pour ce qui est du terme $(2D)_{T_2}^1$, les considérations ci-dessus, relatives aux influences respectives de l'anisotropie de Λ et du champ trigonal, sont valables a fortiori. Le paramètre μ' est, en effet, beaucoup plus faible que pour la configuration ionique. Comme pour $t_2^2 e$, on pourra poser

$$(2D)_{\bar{t}_2^2 \bar{e}_1} = (2D)_{T_2} = - \frac{4}{9 \Delta_{T_2}} \left(\frac{J'_{T_2}}{1 + J'_{T_2}} \right) (K'_{\parallel} - K'_I)$$

Le paramètre d'échange a été évalué théoriquement par LACROIX⁽²⁰⁾ à 850 cm^{-1} pour la configuration $\bar{t}_2^2 \bar{e}_1(p)$ et à 210 cm^{-1} pour $\bar{t}_2^2 \bar{e}_1(s)$. Ces valeurs, rapportées aux importants écarts Δ_{T_2} caractérisant ces configurations de transfert de charge, conduisent à des constantes J'_{T_2} très petites. Il en résulte pour ces configurations des contributions à la structure fine de l'ordre de $10^{-3} (K'_{\parallel} - K'_I)$ (eV) ce qui les met pratiquement hors de jeu.

En résumé, des trois configurations du type $t_2^2 e$, seule la configuration ionique $t_2^2 e$ intervient significativement dans le calcul du facteur $(2D)$ et sa contribution,

en provenance des termes 4T_2 et 2T_2 , s'écrit

$$(2D)_{t_2^2 e} = -0,1027 (K'_{II} - K'_I) \text{ (eV)}$$

Configurations du type $t_2^2 t_2'$.

Les contributions des divers termes sont les suivantes

$$t_2^2({}^3T_1)t_2'^4E \quad \frac{\frac{2}{27} \left| (a|u_b|b') + (b|u_b|1') - (b'|u_b|1) \right|^2}{\Delta_E({}^4E)}$$

$$t_2^2({}^3T_1)t_2'^2E \quad - \frac{\frac{2}{27} \left| (a|u_b|b') + (b|u_b|1') - (b'|u_b|1) \right|^2}{\Delta_E({}^2E)}$$

$$t_2^2({}^3T_1)t_2'^4T_1 \quad \frac{\frac{1}{27} \left| 2(a|u_b|b') + (b'|u_b|1) - (b|u_b|1') \right|^2}{\Delta_E({}^4T_1)}$$

$$t_2^2({}^3T_1)t_2'^2T_1 \quad - \frac{\frac{1}{27} \left| 2(a|u_b|b') + (b'|u_b|1) - (b|u_b|1') \right|^2}{\Delta_E({}^2T_1)}$$

$$t_2^2({}^3T_1)t_2'^4T_{2-1} \quad - \frac{\frac{4}{9} \left| (b|u_z|b') \right|^2}{\Delta_E({}^4T_{2-1})}$$

$$t_2^2({}^3T_1)t_2'^4T_{2-a,b} \quad \frac{\frac{1}{9} \left| (b'|u_b|1) + (b|u_b|1') \right|^2}{\Delta_E({}^4T_{2-a,b})}$$

$$t_2^2(^3T_1)t_2'^2(^2T_2-1) = \frac{\frac{4}{9} |(b|u_z|b')|^2}{\Delta_E(^2T_2-1)}$$

$$t_2^2(^3T_1)t_2'^2(^2T_2-a,b) = \frac{-\frac{1}{9} |(b'|u_b|1) + (b|u_b|1')|^2}{\Delta_E(^2T_2-a,b)}$$

En procédant comme précédemment, les expressions ci-dessus peuvent être mises sous la forme

$$(2D)_E = \frac{4 K''}{27 \Delta_E} \left(\frac{J'_E}{1 + J'_E} \right)$$

$$(2D)_{T_1} = \frac{4 K'''}{27 \Delta_{T_1}} \left(\frac{J'_{T_1}}{1 + J'_{T_1}} \right)$$

$$(2D)_{T_2} = - \frac{4}{27 \Delta_{T_2}} \left((K''_{II} - K'_I) \frac{J'_{T_2}}{1 + J'_{T_2}} + K'\mu' \left(1 - \frac{1}{(1+J'_{T_2})^2} \right) \right)$$

les diverses constantes étant définies de la façon suivante

$$\mu = \frac{1}{2} \left((e_3 - e_1) - (e'_3 - e'_1) \right)$$

$$\Delta_E = \frac{1}{3} \left(2(e'_3 - e_3) + (e'_1 - e_1) \right) + Q(^4E) - Q(^4A_2)$$

$$\Delta_{T_1} = \frac{1}{3} \left(2(e'_1 - e_1) + (e'_3 - e_3) \right) + Q(^4T_1) - Q(^4A_2)$$

$$\Delta_{T_2} = (e'_3 - e_3) + Q(^4T_2) - Q(^4A_2)$$

$$\mu' = \frac{\mu}{\Delta_{T_2}}$$

$$J'_i = \frac{J_i}{\Delta_i}$$

$$K'_{\parallel} = |(b|u_z|b')|^2 \quad K'_1 = \frac{1}{4} |(b'|u_b|1) + (b|u_b|1')|^2$$

$$K''_1 = \frac{1}{2} |(a|u_b|b') + (b|u_b|1') - (b'|u_b|1)|^2$$

$$K'''_1 = \frac{1}{4} |2(a|u_b|b') + (b'|u_b|1) - (b|u_b|1')|^2$$

Notre modèle ne comporte qu'une configuration du type $t_2^2 t'_2$, la configuration de transfert de charge $\bar{t}_2^2 \bar{t}_{2_1}$.

Comme pour les configurations $\bar{t}_2^2 \bar{e}_1$, la petitesse du rapport $\frac{K_1}{\Delta}$ élimine les contributions $(2D)_E$ et $(2D)_{T_1}$. De plus, cette configuration présentant, comme toute configuration de transfert de charge, un écart Δ_{T_2} important, le terme de champ trigonal sera pratiquement absent de la contribution $(2D)_{T_2}$. On pourra poser à nouveau

$$(2D)_{\bar{t}_2^2 \bar{t}'_2} = (2D)_{T_2} = - \frac{4}{27 \Delta_{T_2}} \left(\frac{J'_{T_2}}{1 + J'_{T_2}} \right) (K'_{\parallel} - K'_1)$$

Le paramètre d'échange J'_{T_2} a été évalué à $7500 \text{ cm}^{-1(20)}$. Si on rapporte cette valeur à l'écart Δ_{T_2} qui est de l'ordre de 5,5 eV, on est conduit à une contribution

$$(2D)_{\bar{t}_2^2 \bar{t}'_2} = -4 \cdot 10^{-3} (K'_{\parallel} - K'_1) \text{ (eV)}$$

ce qui met également la configuration hors de jeu.

Configurations du type $t_2^2 t_1$.

La seule configuration de ce type est la configuration de trous $\bar{t}_2^2 \bar{t}_1$ relative au transfert de charge $t_1 \rightarrow t_2$.

Comme pour les autres configurations de transfert de charge, sa contribution est absolument négligeable. Toutefois, nous donnons ci-dessous, à titre indicatif, les contributions des divers termes.

$$t_2^2(^3T_1)t_1^4A_1 \quad - \frac{\frac{2}{27} \left| 2 (b|u_z|b') + (1|u_z|2) \right|^2}{\Delta_E(^4A_1)}$$

$$t_2^2(^3T_1)t_1^2A_1 \quad \frac{\frac{2}{27} \left| 2 (b|u_z|b') + (1|u_z|2) \right|^2}{\Delta_E(^2A_1)}$$

$$t_2^2(^3T_1)t_1^4E \quad \frac{\frac{2}{27} \left| (a|u_b|b') + (b'|u_b|1) + (b|u_b|2) \right|^2}{\Delta_E(^4E)}$$

$$t_2^2(^3T_1)t_1^2E \quad - \frac{\frac{2}{27} \left| (a|u_b|b') + (b'|u_b|1) + (b|u_b|2) \right|^2}{\Delta_E(^2E)}$$

$$t_2^2(^3T_1)t_1^4T_1 \quad \frac{\frac{1}{9} \left| (b|u_b|2) - (b'|u_b|1) \right|^2}{\Delta_E(^4T_1)}$$

$$t_2^2(^3T_1)t_1^2T_1 \quad - \frac{\frac{1}{9} \left| (b|u_b|2) - (b'|u_b|2) \right|^2}{\Delta_E(^2T_1)}$$

$$t_2^2(^3T_1)t_1^4T_2 \quad 1 \quad - \frac{4}{27} \frac{|(b|u_z|b') - (1|u_z|2)|^2}{\Delta E(^4T_2 \quad 1)}$$

$$t_2^2(^3T_1)t_1^4T_2 \quad a,b \quad - \frac{1}{27} \frac{|2(a|u_b|b') - (b'|u_b|1) - (b|u_b|2)|^2}{\Delta E(^4T_2 \quad a,b)}$$

$$t_2^2(^3T_1)t_1^2T_2 \quad 1 \quad - \frac{4}{27} \frac{|(b|u_z|b') - (1|u_z|2)|^2}{\Delta E(^2T_2 \quad 1)}$$

$$t_2^2(^3T_1)t_1^2T_2 \quad a,b \quad - \frac{1}{27} \frac{|2(a|u_b|b') - (b'|u_b|1) - (b|u_b|2)|^2}{\Delta E(^2T_2 \quad a,b)}$$

Configurations des types $t_2^3e^3t_2'$, $t_2^3e^3t_1$, et $t_2^3e^3e'$.

Nous retiendrons de ces configurations que les termes de symétrie T_2 ce qui élimine d'emblée $t_2^3e^3e'$ qui ne contient pas d'états de ce type.

En ce qui concerne $t_2^3e^3t_1$, notre modèle ne comporte qu'une configuration de ce type : la configuration de trous $\bar{t}_2^3 \bar{e}_a^3 \bar{t}_1$ relative au transfert de charge $t_1 \rightarrow e_a$. Les contributions des divers termes sont, au second ordre, les suivantes

$$^6T_2 \quad 1 \quad - \frac{1}{5} \frac{|(b|u_z|b')|^2}{\Delta E(^6T_2 \quad 1)}$$

$$^6T_2 \quad a,b \quad - \frac{1}{20} \frac{|(a|u_b|b') + (b|u_b|2)|^2}{\Delta E(^6T_2 \quad a,b)}$$

$${}^4T_2 \quad 1 \quad \frac{-\frac{8'}{15} \left| (b|u_z|b') \right|^2}{\Delta_E({}^4T_2 \quad 1)}$$

$${}^4T_2 \quad a, b \quad \frac{\frac{2}{15} \left| (a|u_b|b') + (b|u_b|2) \right|^2}{\Delta_E({}^4T_2 \quad a, b)}$$

$${}^2T_2 \quad 1 \quad \frac{\frac{1}{3} \left| (b|u_z|b') \right|^2}{\Delta_E({}^2T_2 \quad 1)}$$

$${}^2T_2 \quad a, b \quad \frac{-\frac{1}{12} \left| (a|u_b|b') + (b|u_b|2) \right|^2}{\Delta_E({}^2T_2 \quad a, b)}$$

Posons comme précédemment

$$\Delta_E(T_2 \quad a, b) = \Delta_E(T_2 \quad 1) + \mu$$

$$\Delta_E({}^6T_2 \quad 1) = \Delta$$

$$\left| (b|u_z|b') \right|^2 = K'_{II} \quad \left| (a|u_b|b') + (b|u_b|2) \right|^2 = K'_I$$

et soit A le paramètre d'échange. On peut alors montrer⁽²⁰⁾ que les dénominateurs Δ_E s'écrivent

$$\Delta_E({}^6T_2 \quad 1) = \Delta \quad \Delta_E({}^6T_2 \quad a, b) = \Delta + \mu$$

$$\Delta_E({}^4T_2 \quad 1) = \Delta + \frac{5}{6} A \quad \Delta_E({}^4T_2 \quad a, b) = \Delta + \frac{5}{6} A + \mu$$

$$\Delta_E({}^2T_2 \quad 1) = \Delta + \frac{4}{3} A \quad \Delta_E({}^2T_2 \quad a, b) = \Delta + \frac{4}{3} A + \mu$$

Au premier degré en $\mu' = \frac{\mu}{\Delta}$, la contribution de la c configuration au facteur 2D s'écrit alors

$$\frac{1}{\Delta} \left[(K'_{II} - K'_I) \frac{2 A'^2}{9(1+\frac{5}{6} A')(1+\frac{4}{3} A')} + \mu' K'_I \frac{2A'^2 + \frac{26}{27} A'^3 + \frac{20}{81} A'^4}{3(1+\frac{5}{6} A')^2(1+\frac{4}{3} A')^2} \right]$$

Le terme de champ trigonal étant, dans ce cas, plus que jamais négligeable, on aura en définitive

$$(2D)_{T_2} = \frac{2(K'_{II} - K'_I)}{9 \Delta} \frac{A'^2}{(1+\frac{5}{6} A')(1+\frac{4}{3} A')}$$

Le paramètre A pouvant être estimé à 2,25 eV et l'écart d'énergie Δ étant de l'ordre de 8 eV, on est conduit, pour la configuration $\bar{t}_2^3 \bar{e}_a^3 \bar{t}_1$ à une contribution d'environ $10^{-4} (K'_{II} - K'_I)$ (eV). Cette configuration est donc également hors de jeu. Les résultats relatifs à la configuration $\bar{t}_2^3 \bar{e}_a^3 \bar{t}_{21}$ sont rigoureusement identiques (remplacement de $(b|u_b|2)$ par $-(b|u_b|1')$). Les écarts d'énergie A et Δ étant du même ordre que pour la configuration $\bar{t}_2^3 \bar{e}_a^3 \bar{t}_1$, on est conduit aux mêmes conclusions.

4.3 Effets de troisième ordre.

La contribution de troisième ordre au facteur 2D a été évaluée pour les configurations ioniques t_2^3 et $t_2^2 e$. Le calcul est long car il met en jeu un grand nombre de chaînes d'éléments de matrices. Les corrections de troisième ordre au facteur 2D sont de l'ordre de $6 \cdot 10^{-6}$ eV. Elles peuvent donc être négligées dans notre modèle.

4.4 Influence de l'interaction de configuration.

Les seuls termes intervenant dans le calcul de manière non négligeable étant $t_2^3 {}^2T_2$ et $t_2^2 ({}^3T_1) e {}^4T_2, {}^2T_2$, il importe d'évaluer l'influence de l'interaction de configuration due au doublet. Pour cela, nous avons recalculé la matrice de TANABE et SUGANO⁽²¹⁾ donnant, via la présence du doublet 2T_2 , l'interaction entre les configurations t_2^3 , $t_2^2 e$ et $t_2 e^2$. La covalence a été introduite dans le calcul par l'intermédiaire de facteurs de réduction du paramètre B, facteurs que nous avons déduits de notre modèle d'orbitales moléculaires. La diagonalisation de cette matrice donne cinq doublets 2T_2 , les fonctions d'onde correspondantes ayant la forme suivante

$$|a {}^2T_2\rangle = a_a |t_2^3 {}^2T_2\rangle + b_a |t_2^2 ({}^3T_1) e {}^2T_2\rangle + c_a |t_2^2 ({}^1T_2) e {}^2T_2\rangle \\ d_a |t_2 e^2 ({}^1A_1) {}^2T_2\rangle + e_a |t_2 e^2 ({}^1E) {}^2T_2\rangle$$

Le calcul au second ordre au moyen de ces nouveaux états conduit, pour la contribution des doublets à la structure fine, à l'expression

$$2D(t_2^3, t_2^2 e {}^2T_2) = \sum_{a=1}^5 \left[\frac{2}{3} a_a^2 \left(\frac{K_{II}(t_2^2)}{\Delta E({}^2T_2 1)_a} - \frac{K_I(t_2^3)}{\Delta E({}^2T_2 a, b)_a} \right) \right. \\ \left. + \frac{4}{9} b_a^2 \left(\frac{K'_{II}(t_2^2 e)}{\Delta E({}^2T_2 1)_a} - \frac{K'_I(t_2^2 e)}{\Delta E({}^2T_2 a, b)_a} \right) \right. \\ \left. - \frac{4}{3} \sqrt{\frac{2}{3}} a_a b_a \left(\frac{C_{II}(t_2^3) C_{II}(t_2^2 e)}{\Delta E({}^2T_2 1)_a} - \frac{C_I(t_2^3) C_I(t_2^2 e)}{\Delta E({}^2T_2 a, b)_a} \right) \right]$$

dans laquelle ne figurent ni le doublet $t_2^2 ({}^1T_2) e {}^2T_2$ (pas

d'élément de matrice avec 4A_2) ni les doublets de t_2e^2 , cette configuration différant de t_2^3 par deux orbitales.

L'écart d'énergie $\mu = \Delta E(T_2a, b) - \Delta E(T_21)$ étant, comme nous l'avons vu, sans influence pratique, l'expression ci-dessus peut être ramenée à la forme

$$\begin{aligned} 2D(t_2^3, t_2^2e \mid ^2T_2) = & \left(\frac{2}{3} \sum_a \frac{a_a^2}{\Delta_a} \right) (K_{\parallel}(t_2^3) - K_I(t_2^3)) \\ & + \left(\frac{4}{9} \sum_a \frac{b_a^2}{\Delta_a} \right) (K'_{\parallel}(t_2^2e) - K'_I(t_2^2e)) \\ & - \left(\frac{4}{3} \sqrt{\frac{2}{3}} \sum_a \frac{a_a b_a}{\Delta_a} \right) (C_{\parallel}(t_2^3) C_{\parallel}(t_2^2e) - C_I(t_2^3) C_I(t_2^2e)) \end{aligned}$$

avec $\Delta_a = \Delta E(^2T_21) = \Delta E(^2T_2a, b) = \Delta E(^2T_2)$ (écart octaédrique)

Les constantes $K_{\parallel}$ et K_I sont toujours définies par les relations

$$\begin{aligned} K_{\parallel}(t_2^3) &= |(b|u_z|b)|^2 & K_I(t_2^3) &= |(b|u_b|1)|^2 \\ K'_{\parallel}(t_2^2e) &= |(b|u_z|b')|^2 & K'_I(t_2^2e) &= \frac{1}{4} |(a|u_b|b') + (b'|u_b|1)|^2 \end{aligned}$$

et nous avons de plus posé

$$\begin{aligned} C_{\parallel}(t_2^3) &= (b|u_z|b) & C_I(t_2^3) &= (b|u_b|1) \\ C_{\parallel}(t_2^2e) &= - (b|u_z|b') & C_I(t_2^2e) &= \frac{1}{2} ((a|u_b|b') + (b'|u_b|1)) \end{aligned}$$

Les constantes C ont été définies de façon à être positives.

Si l'on ajoute au paramètre Δ_{T_2} expérimental les écarts successifs entre les valeurs propres de la matrice de Tanabe et Sugano, les dénominateurs Δ_a prennent les valeurs

suivantes

$$\begin{aligned}\Delta_1 &= 2,63 \text{ eV} & \Delta_2 &= 3,62 \text{ eV} & \Delta_3 &= 4,98 \text{ eV} & \Delta_4 &= 5,69 \text{ eV} \\ & & & & & & \Delta_5 &= 7,98 \text{ eV}\end{aligned}$$

En outre, les valeurs des composantes a_q et b_q sont

$$\begin{aligned}a_1 &= 0,9091 & a_2 &= -0,1461 & a_3 &= 0,2928 & a_4 &= -0,1311 \\ & & & & & & a_5 &= 0,2219 \\ b_1 &= 0,2495 & b_2 &= 0,9271 & b_3 &= -0,2147 & b_4 &= -0,0654 \\ & & & & & & b_5 &= -0,1668\end{aligned}$$

En ajoutant à $2D(t_2^3, t_2^2 e^2 T_2)$ la contribution du quadruplet $t_2^2(^3T_1)e^4 T_2$ laquelle, pour un écart $\Delta_{T_2} = 2,0 \text{ eV}$ (WOOD), est égale à

$$-0,2222 (K'_\parallel(t_2^2 e) - K'_1(t_2^2 e)) \quad (\text{eV})$$

on obtient pour la structure fine du quadruplet fondamental 4A_2 l'expression définitive suivante

$$\begin{aligned}2D &= 0,2331 (K_\parallel(t_2^3) - K_1(t_2^3)) - 0,0987 (K'_\parallel(t_2^2 e) - K'_1(t_2^2 e)) \\ &- 0,0360 (C_\parallel(t_2^3)C_\parallel(t_2^2 e) - C_1(t_2^3)C_1(t_2^2 e)) \quad (\text{eV})\end{aligned}$$

On voit que le principal effet de l'interaction de configuration est une augmentation de 10% de la contribution du doublet de la configuration t_2^3 . On peut, en outre, remarquer

qu'une approximation grossière, consistant simplement à porter dans l'expression

$$(2D)_{t_2^3} = \frac{2}{3\Delta_{T_2}} (K_{\parallel}(t_2^3) - K_{\perp}(t_2^3))$$

la valeur expérimentale de Δ_{T_2} , soit 2,63 eV, conduirait à une contribution

$$(2D)_{t_2^3} = 0,2535 (K_{\parallel}(t_2^3) - K_{\perp}(t_2^3)) \text{ (eV)}$$

soit une augmentation de 20% par rapport à la valeur non corrigée. On peut en conclure que, quelle que soit la façon dont on tient compte de l'interaction de configuration, son effet sur la structure fine du quadruplet fondamental 4A_2 reste faible.

Le tableau 4 ci-après donne, en fonction de $\Delta\theta$, les valeurs des diverses constantes $K_{\parallel}$, $K_{\perp}$, $C_{\parallel}$, $C_{\perp}$, le détail des contributions à la structure fine et la valeur du facteur 2D résultant de notre théorie.

Notons que pour un ion de chrome trivalent, substitué à un atome d'aluminium dans un cristal de béryl, les mesures de résonance paramagnétique⁽²²⁾ donnent

$$(2D)_{\text{exp}} = -0,000222 \text{ eV} \quad (1,78 \text{ cm}^{-1})$$

l'angle $\Delta\theta$ avant substitution étant de l'ordre de 2 à 4°^(23,24).

* * * * *

$\theta(^{\circ})$	$K_{II}(t_2^3)$	$K_I(t_2^3)$	$0,2331(K_{II}(t_2^3)-K_I(t_2^3))$ (ev)	$K_{II}'(t_2^2e)$	$K_I'(t_2^2e)$	$-0,0987(K_{II}'(t_2^2e)-K_I'(t_2^2e))$ (ev)
3	0,00199046	0,00060811	0,00032222	0,00145921	0,00224275	0,00007733
7	0,00187488	0,00065117	0,00028515	0,00153659	0,00222104	0,00006756
6	0,00175432	0,00069674	0,00024652	0,00161251	0,00219956	0,00005794
5	0,00163315	0,00074445	0,00020715	0,00168869	0,00217621	0,00004812
4	0,00151054	0,00079448	0,00016691	0,00176380	0,00215161	0,00003828
3	0,00138709	0,00084689	0,00012592	0,00183722	0,00212571	0,00002847
2	0,00126343	0,00090169	0,00008432	0,00190822	0,00209848	0,00001878
1	0,00114029	0,00095889	0,00004228	0,00197604	0,00206986	0,00000926
0	0,00101850	0,00101850	0,0	0,00203984	0,00203984	0,0
1	0,00089894	0,00107978	-0,00004215	0,00209872	0,00200840	-0,00000891
2	0,00078255	0,00114351	-0,00008414	0,00215176	0,00197558	-0,00001739
3	0,00067037	0,00120967	-0,00012571	0,00219797	0,00194133	-0,00002533
4	0,00056346	0,00127816	-0,00016659	0,00223638	0,00190566	-0,00003264
5	0,00046289	0,00134889	-0,00020653	0,00226601	0,00186855	-0,00003923
6	0,00036976	0,00142173	-0,00024521	0,00228592	0,00183003	-0,00004499
7	0,00028515	0,00149648	-0,00028236	0,00229524	0,00179011	-0,00004986
8	0,00021005	0,00157295	-0,00031768	0,00229317	0,00174884	-0,00005372

(°)	$C_{II}(t_2^3)$	$C_I(t_2^3)$	$C_{II}(t_2^2e)$	$C_I(t_2^2e)$	$-0,0360(C_{II}(t_2^3)C_{II}(t_2^2e)-C_I(t_2^3)C_I(t_2^2e))$ (ev)	2D (ev)
-8	0,04461466	0,02465991	0,03819967	0,04735766	-0,00001931	0,000380
-7	0,04329992	0,02551800	0,03919945	0,04712794	-0,00001781	0,000335
-6	0,04188467	0,02639578	0,04015615	0,04689948	-0,00001598	0,000288
-5	0,04041227	0,02728454	0,04109370	0,04664984	-0,00001396	0,000241
-4	0,03886579	0,02818660	0,04199769	0,04638544	-0,00001169	0,000194
-3	0,03724369	0,02910138	0,04286279	0,04610548	-0,00000917	0,000145
-2	0,03554478	0,03002815	0,04368319	0,04580918	-0,00000638	0,000097
-1	0,03376839	0,03096604	0,04445266	0,04549578	-0,00000332	0,000048
0	0,03191400	0,03191400	0,04516455	0,04516455	0,0	0,0
1	0,02998227	0,03285995	0,04581180	0,04481520	0,00000357	-0,000047
2	0,02797417	0,03381588	0,04638702	0,04444744	0,00000739	-0,000094
3	0,02589157	0,03478029	0,04688251	0,04406054	0,00001147	-0,000139
4	0,02373723	0,03575144	0,04729038	0,04365385	0,00001577	-0,000183
5	0,02151490	0,03672736	0,04760265	0,04322678	0,00002028	-0,000225
6	0,01922935	0,03770584	0,04781134	0,04277886	0,00002497	-0,000265
7	0,01688647	0,03868442	0,04790864	0,04230974	0,00002978	-0,000302
8	0,01449325	0,03966044	0,04788710	0,04181919	0,00003472	-0,000337

C H A P I T R E _ 3.

INTERPRETATION DES RESULTATS.

ETUDE THEORIQUE DU FACTEUR 2D EN SYMETRIE AXIALE.

5.1 Remarques concernant les configurations excitées.

Les calculs du chapitre précédent, effectués en symétrie D_{3d} , appellent deux remarques en ce qui concerne les configurations excitées.

La première est que toutes les contributions à 2D d'une configuration excitée donnée proviennent de termes ayant tous la même parenté.

La seconde remarque touche au rôle fondamental joué par l'énergie d'échange, la contribution des configurations excitées cubiques étant nulle si cette énergie est négligée. On voit, en effet, que pour chaque configuration excitée la somme des contributions à 2D de tous les multiplets d'une représentation donnée (A_1 , E, T_1 ou T_2) est nulle si tous les dénominateurs correspondants sont égaux, c'est-à-dire si l'énergie d'échange est négligée. En d'autres termes, l'absence d'énergie d'échange conduit, au second ordre, à une perturbation identique des doublets de Kramers du quadruplet fondamental. On peut en conclure que l'effet essentiel est dû au doublet 2T_2 de la configuration t_2^3 et, par conséquent, que le rôle de l'interaction de configuration est négligeable.

Nous allons montrer ci-après que ces résultats ne sont en rien propres au groupe D_{3d} mais qu'il caractérisent, au contraire, tous les groupes axiaux. La démonstration fait intervenir d'une part la théorie des groupes et, d'autre part, la possibilité de factoriser les fonctions d'onde.

5.2 Etude du facteur 2D en symétrie axiale.

Comme nous l'avons dit, la structure de l'opérateur Λ est telle que les configurations excitées intervenant dans le problème se distinguent de la configuration fondamentale par un seul électron (ou trou). Si l'on désigne par C_0 la configuration fondamentale et par C une quelconque des configurations excitées, on aura le schéma de promotion suivant

$$C_0 = C_c + \gamma \qquad C = C_c + \gamma'$$

dans lequel C_c désigne la "configuration de coeur" (partie inchangée de C_0) et où γ et γ' représentent respectivement l'orbitale fondamentale, associée à une représentation Γ de G , et l'orbitale excitée, associée à une représentation Γ' , entre lesquelles se calculent les éléments de matrice à un électron. Deux cas se présentent, suivant que C dérive ou non de la configuration cubique fondamentale t_2^3 . Dans le premier cas, γ' peut être une orbitale équivalente à l'une de C_c . Dans le second cas, γ' est nécessairement inéquivalente aux orbitales de C_c . Notre but étant d'étudier le rôle des configurations cubiques excitées, seul ce dernier cas entrera en considération dans ce qui suit.

Une conséquence de la partition ci-dessus est que les états $|\Gamma S v M\rangle$ appartenant à un terme $^{2S+1}\Gamma$ de la configuration excitée C peuvent s'écrire sous la forme

$$\begin{aligned} |\Gamma S v M\rangle &= \sum_{\alpha \beta} \sum_{M'_c m'} |\Gamma'_c S'_c \alpha' M'_c\rangle |\Gamma' \frac{1}{2} \beta' m'\rangle \\ &\qquad (\Gamma'_c \Gamma' \alpha' \beta' | \Gamma'_c \Gamma' \Gamma v) (S'_c \frac{1}{2} M'_c m' | S'_c \frac{1}{2} SM) \\ &= |F\rangle \qquad (1) \end{aligned}$$

où $|\Gamma'_c S'_c \alpha' M'_c\rangle$ est une fonction appartenant à un terme $2S'+1\Gamma'_c$ construit sur le coeur de configuration C_c et $|\Gamma' \frac{1}{2} \beta' m'\rangle$ une des fonctions de la spin-orbitale γ' . Les produits $|\Gamma'_c S'_c \alpha' M'_c\rangle |\Gamma' \frac{1}{2} \beta' m'\rangle$ sont antisymétrisés et les coefficients de couplage $(\Gamma'_c \Gamma' \alpha' \beta' | \Gamma'_c \Gamma' \Gamma_v)$ sont donnés par la théorie des groupes.

Si l'on considère maintenant les états du terme fondamental, le singulet orbital $^2S_o+1\Gamma_o$, on peut les exprimer d'une façon toute semblable par la relation

$$|\Gamma_o S_o M_o\rangle = \frac{1}{\sqrt{N_e}} \sum_{\alpha \beta} \sum_{M_c m} |\Gamma_c S_c \alpha M_c\rangle |\Gamma' \frac{1}{2} \beta m\rangle$$

$$(\Gamma_c \Gamma' \alpha \beta | \Gamma_c \Gamma' \Gamma_o) (S_{c\frac{1}{2}} M_{c m} | S_{c\frac{1}{2}} S_o M_o)$$

$$= \frac{1}{\sqrt{N_e}} |F_o\rangle \quad (2)$$

où N_e est le nombre d'électrons équivalents dans la configuration $C_o = C_c + \gamma$.

La possibilité d'écrire les états fondamentaux et excités sous les formes (1) et (2) constitue une hypothèse de travail. Elle est vérifiée pour toutes les configurations excitées en ce qui concerne l'ion Cr^{+3} . Nous allons maintenant montrer que, dans tous les cas où cette hypothèse est vraie, la contribution au facteur 2D de la configuration en question est proportionnelle aux écarts d'énergie d'échange entre les divers multiplets de même représentations.

Comme on peut facilement le vérifier, l'élément de matrice de l'opérateur Λ entre les états $|\Gamma_o S_o M_o\rangle$ et $|\Gamma S_v M\rangle$ doit, pour être quantitativement correct, répondre à la définition suivante

$$(\Gamma_0 S_0 M_0 | \Lambda | \Gamma S v M) = \sqrt{N_e} (F_0 | \Lambda | F)$$

le même élément de matrice à un électron figurant N_e fois.

Au second ordre, le déplacement énergétique d'un doublet de Kramers $\pm M_0$ du singulet orbital fondamental est

$$\delta E_{M_0} = - \sum \frac{|(\Gamma_0 S_0 M_0 | \Lambda | \Gamma S v M)|^2}{E(\Gamma S v) - E_0} = - N_e \sum \frac{|(F_0 | \Lambda | F)|^2}{E(\Gamma S v) - E_0}$$

la somme portant sur tous les états de la configuration $C_c + Y'$ ayant avec $|\Gamma_0 S_0 M_0\rangle$ un élément de matrice non nul.

Utilisant la décomposition

$$\Lambda = \Lambda_{||} + \Lambda_{\perp}$$

avec

$$\Lambda_{||} = \sum_i u_z^{(i)} s_z^{(i)} \quad \Lambda_{\perp} = \frac{1}{2} \sum_i u_+^{(i)} s_-^{(i)} + u_-^{(i)} s_+^{(i)}$$

la perturbation δE_{M_0} peut s'écrire

$$\begin{aligned} \delta E_{M_0} &= - N_e \sum \frac{|(F_0 | \Lambda_{||} | F)|^2}{E(\Gamma S v) - E_0} - N_e \sum \frac{|(F_0 | \Lambda_{\perp} | F)|^2}{E(\Gamma S v) - E_0} \\ &= \delta E_{||} + \delta E_{\perp} \end{aligned}$$

les quantités $\delta E_{||}$ et $\delta E_{\perp}$ pouvant être étudiées séparément.

On notera que la décomposition ci-dessus est possible car notre calcul est diagonal en M_0 (pas de termes croisés $(|\Lambda_{||}|)(|\Lambda_{\perp}|)$).

Etude de $\delta E_{||}$

Tenant compte des expressions (1) et (2) ci-dessus,

nous pouvons mettre tout élément de matrice $(F_O | \Lambda_{II} | F)$ sous la forme

$$\begin{aligned} (F_O | \Lambda_{II} | F) = & \sum_{\alpha \alpha'} \sum_{\beta \beta'} \sum_{M_c M'_c} \sum_{m m'} \\ & (\Gamma_c S_c \alpha M_c | \Gamma'_c S'_c \alpha' M'_c) (\Gamma_{\frac{1}{2}} \beta m | \Lambda_{II} | \Gamma'_{\frac{1}{2}} \beta' m') \\ & (\Gamma_c \Gamma_O | \Gamma_c \Gamma_{\alpha \beta}) (\Gamma_c \Gamma' \alpha' \beta' | \Gamma'_c \Gamma' \Gamma_v) \\ & (S_{\frac{1}{2}} S_O M_O | S_{\frac{1}{2}} M'_c m) (S'_{\frac{1}{2}} M'_c m' | S'_{\frac{1}{2}} S M) \end{aligned}$$

Comme on a évidemment

$$(\Gamma_c S_c \alpha M_c | \Gamma'_c S'_c \alpha' M'_c) = \delta(\Gamma_c, \Gamma'_c) \delta(S_c, S'_c) \delta(\alpha, \alpha') \delta(M_c, M'_c)$$

l'expression ci-dessus montre clairement que les seuls termes donnant lieu à des éléments de matrice non nuls sont ceux dont le terme de coeur est identique à celui du terme fondamental ($^{2S'_c+1}\Gamma'_c = ^{2S_c+1}\Gamma_c$).

Pour tout groupe axial G, l'opérateur Λ_{II} est associé à une représentation irréductible à une dimension que nous noterons Γ_{II} . La représentation fondamentale Γ_O étant également à une dimension, tous les états excités donnant lieu à des éléments de matrice non nuls appartiendront nécessairement tous à une seule et même représentation unidimensionnelle que nous noterons Γ_p . Les diverses énergies $E(\Gamma_p S)$, associées aux éléments de matrices $(\Gamma_O S_O M_O | \Lambda_{II} | \Gamma_p S M)$ non nuls, ne se distinguent que par la valeur du spin S, c'est-à-dire par les différences d'énergie électrostatique entre les différents multiplets de symétrie Γ_p et de coeur $^{2S_c+1}\Gamma_c$. Si l'énergie d'échange est négligée, on pourra écrire

$$\delta E_{\parallel} = - \frac{N_e}{E(\Gamma_p) - E_0} \sum |(F|\Lambda_{\parallel}|F_0)|^2 = - \frac{N_e}{E(\Gamma_p) - E_0} \Sigma_{\parallel}$$

la sommation portant sur tous les états $|\Gamma SM\rangle$ de tous les termes $^{2S+1}\Gamma_p$ ayant un "cœur" du type $^{2S_c+1}\Gamma_c$. Si l'on ajoute encore à cette somme toutes les contributions nulles relatives à tous les autres états de la configuration $C = C_c + \gamma'$, on pourra poser, en vertu du Principe de Stabilité Spectroscopique, l'expression suivante pour la somme

$$\Sigma_{\parallel} = \sum_k |(F_0|\Lambda_{\parallel}|\psi_k)|^2$$

pour tout système de fonctions $|\psi_k\rangle$ se déduisant des $|F\rangle$ par une transformation unitaire. En particulier, si on choisit pour fonctions $|\psi_k\rangle$ les produits antisymétrisés

$$|\Gamma'_c S'_c a' M'_c\rangle |\Gamma' \frac{1}{2} \beta' m'\rangle$$

on aura en définitive

$$\Sigma_{\parallel} = \sum_{\substack{\Gamma'_c S'_c a' \\ M'_c \beta' m'}} |(F_0|\Lambda_{\parallel}|\Gamma'_c S'_c a' M'_c\rangle |\Gamma' \frac{1}{2} \beta' m'\rangle)|^2$$

En utilisant l'expression (2) de la fonction $|F_0\rangle$ ainsi que les règles de sélection des coefficients de Clebsch-Gordan, on peut encore donner à la somme $\Sigma_{\parallel}$ la forme suivante

$$\begin{aligned} \Sigma_{\parallel} = & \sum_{\alpha' \beta \beta^*} (\Gamma_c \Gamma \Gamma_0 | \Gamma_c \Gamma a' \beta^*) (\Gamma_c \Gamma a' \beta | \Gamma_c \Gamma \Gamma_0) \\ & \sum_m |(S_{c2} \frac{1}{2} S_0 M_0 | S_{c2} \frac{1}{2} (M_0 - m) m)|^2 \\ & \sum_{\beta' m'} (\Gamma \frac{1}{2} \beta^* m | \Lambda_{\parallel} | \Gamma' \frac{1}{2} \beta' m') (\Gamma' \frac{1}{2} \beta' m' | \Lambda_{\parallel} | \Gamma \frac{1}{2} \beta m) \end{aligned}$$

Par ailleurs, on peut vérifier l'égalité suivante (voir par exemple GRIFFITH⁽²⁵⁾, page 10)

$$\begin{aligned} (\Gamma_c \Gamma \Gamma_o | \Gamma_c \Gamma a' \beta) &= \pm \frac{\sqrt{\lambda(\Gamma_o)}}{\sqrt{\lambda(\Gamma)}} (\Gamma_c \Gamma_o \Gamma \beta | \Gamma_c \Gamma_o a') \\ &= \pm \frac{1}{\sqrt{\lambda(\Gamma)}} (\Gamma_c \Gamma_o \Gamma \beta | \Gamma_c \Gamma_o a') \end{aligned}$$

où $\lambda(\Gamma_k)$ désigne le nombre de dimensions de la représentation Γ_k .

Si l'on tient compte, de plus, des relations d'orthogonalité des coefficients de couplage, nous pouvons transformer la somme

$$\sum_{a \beta \beta^*} (\Gamma_c \Gamma \Gamma_o | \Gamma_c \Gamma a' \beta^*) (\Gamma_c \Gamma a' \beta | \Gamma_c \Gamma \Gamma_o)$$

en

$$\lambda(\Gamma)^{-1} \sum_{\beta \beta^*} \delta(\beta, \beta^*)$$

d'où, pour $\Sigma_{\parallel}$, l'expression

$$\lambda(\Gamma)^{-1} \sum_m \left| (S_{c\frac{1}{2}} S_{o\frac{1}{2}} M_o | S_{c\frac{1}{2}} (M_o - m) m) \right|^2 \sum_{\beta \beta'} \sum_{m'} \left| (\Gamma_{\frac{1}{2}} \beta_m | \Lambda_{\parallel} | \Gamma_{\frac{1}{2}} \beta' m') \right|^2$$

Comme nous l'avons dit, $\Lambda_{\parallel}$ est, pour sa partie orbitale, associé à une représentation $\Gamma_{\parallel}$ unidimensionnelle de G. En ce qui concerne la partie spinorielle de cet opérateur, elle se transforme comme la fonction de Laplace Y_1^0 associée à la représentation D_1 du groupe R^3 des rotations. L'application du théorème de Wigner-Eckart à la partie spinorielle de $\Lambda_{\parallel}$, et du théorème de Wigner-Eckart généralisé aux groupes ponctuels pour la partie spatiale, nous permet d'écrire les éléments de matrice sous la forme

$$(\Gamma \frac{1}{2} \beta_m | \Lambda_{\parallel} | \Gamma \frac{1}{2} \beta'_{m'}) = k_{\parallel} (\Gamma_{\parallel} \Gamma' \Gamma \beta | \Gamma_{\parallel} \Gamma \beta) (1 \frac{1}{2} \frac{1}{2} m | 1 \frac{1}{2} 0 m')$$

Si l'on porte cette expression dans $\Sigma_{\parallel}$ et en tenant compte du fait que le seul terme non nul est celui pour lequel $m'=m$ on aura

$$\Sigma_{\parallel} = \lambda(\Gamma)^{-1} \sum_{\beta \beta'} |(\Gamma_{\parallel} \Gamma' \Gamma \beta | \Gamma_{\parallel} \Gamma' \beta')|^2 k_{\parallel}^2 \sum_m |(1 \frac{1}{2} \frac{1}{2} m | 1 \frac{1}{2} 0 m)|^2 |(S_c \frac{1}{2} S_o M_o | S_c \frac{1}{2} (M_o - m)_m)|^2$$

soit encore, puisque

$$\sum_{\beta \beta'} |(\Gamma_{\parallel} \Gamma' \Gamma \beta | \Gamma_{\parallel} \Gamma' \beta')|^2 = \frac{\lambda(\Gamma)}{\lambda(\Gamma_{\parallel})} \sum_{\beta \beta'} |(\Gamma \Gamma' \Gamma_{\parallel} | \Gamma \Gamma' \beta \beta')|^2 = \lambda(\Gamma)$$

$$\Sigma_{\parallel} = k_{\parallel}^2 \sum_m |(1 \frac{1}{2} \frac{1}{2} m | 1 \frac{1}{2} 0 m)|^2 |(S_c \frac{1}{2} S_o M_o | S_c \frac{1}{2} (M_o - m)_m)|^2$$

Il en résulte que la perturbation $\delta E_{\parallel}$ s'écrit

$$\delta E_{\parallel} = \frac{-N_e}{E(\Gamma_p) - E_o} k^2 \sum_m |(1 \frac{1}{2} \frac{1}{2} m | 1 \frac{1}{2} 0 m)|^2 |(S_c \frac{1}{2} S_o M_o | S_c \frac{1}{2} (M_o - m)_m)|^2$$

la somme portant sur les valeurs $m = \frac{1}{2}$ et $-\frac{1}{2}$. Pour ces deux valeurs de m , on a

$$|(1 \frac{1}{2} \frac{1}{2} m | 1 \frac{1}{2} 0 m)|^2 = \frac{1}{3}$$

d'où

$$\delta E_{\parallel} = \frac{-N_e}{E(\Gamma_p) - E_o} \frac{k_{\parallel}^2}{3} \sum_m |(S_c \frac{1}{2} S_o M_o | S_c \frac{1}{2} (M_o - m)_m)|^2$$

Cette dernière somme étant égale à 1, on a en définitive pour $\delta E_{\parallel}$

$$\delta E_{\parallel} = \frac{-N_e}{E(\Gamma_p) - E_0} \frac{k_{\parallel}^2}{3}$$

Ainsi, en l'absence d'énergie d'échange, la perturbation $\delta E_{\parallel}$ est indépendante de M_0 . Les doublets de Kramers fondamentaux sont identiquement déplacés au second ordre en $\Lambda_{\parallel}$. La contribution de deuxième ordre à la structure fine 2D de notre terme fondamental est nulle pour ce qui concerne l'opérateur $\Lambda_{\parallel}$.

Etude de $\delta E_{\perp}$.

Pour tout groupe axial G, la partie orbitale de l'opérateur $\Lambda_{\perp}$ est associée soit à une représentation Γ_1 à deux dimensions, soit à deux représentations unidimensionnelles Γ_r et Γ_t conjuguées complexes. La représentation fondamentale Γ_0 étant à une dimension, les états de la configuration donnant pour $\Lambda_{\perp}$ des éléments de matrice non nuls appartiendront soit à une représentation bidimensionnelle Γ_n , soit à deux représentations unidimensionnelles Γ_n et $\bar{\Gamma}_n$ conjuguées complexes l'une de l'autre.

Il convient toutefois de remarquer qu'en l'absence de champ magnétique les deux cas ci-dessus ne se distinguent pas puisque les représentations Γ_r et Γ_t , respectivement Γ_n et $\bar{\Gamma}_n$, sont alors dégénérées. Le cas échéant, ces paires de représentations peuvent donc être traitées comme des représentations à deux dimensions.

Les diverses énergies $E(\Gamma_n S \nu)$ associées aux éléments de matrice $(\Gamma_0 S_0 M_0 | \Lambda_{\perp} | \Gamma_n S \nu M)$ non nuls ne se distinguent de nouveaux que par l'énergie d'échange. Si cette énergie n'est pas prise en considération, la perturbation $\delta E_{\perp}$ s'écrira, comme $\delta E_{\parallel}$, de la façon suivante

$$\delta E_L = \frac{-N_e}{E(\Gamma_n) - E_0} \sum |(F_0 | \Lambda_L | F)|^2 = \frac{-N_e}{E(\Gamma_n) - E_0} \Sigma_L$$

Le début du calcul de la somme Σ_L est rigoureusement semblable à celui de $\Sigma_{||}$. La remarque concernant la parenté est également valable et, comme pour $\Sigma_{||}$, l'utilisation du Principe de Stabilité Spectroscopique permet d'alléger les calculs.

Comme dans le cas de $\Sigma_{||}$, on arrive à l'expression suivante pour Σ_L

$$\lambda(\Gamma)^{-1} \sum_m |(S_{c2} \frac{1}{2} S_0 M_0 | S_{c2} \frac{1}{2} (M_0 - m) m)|^2 \sum_{\beta \beta'} \sum_{m'} |(\Gamma \frac{1}{2} \beta m | \Lambda_L | \Gamma' \frac{1}{2} \beta' m')|^2$$

Le calcul de la somme

$$\sum_{\beta' m'} |(\Gamma \frac{1}{2} \beta m | \Lambda_L | \Gamma' \frac{1}{2} \beta' m')|^2$$

est simple. En effet, compte tenu de la forme de l'opérateur

$$\Lambda_L = \frac{1}{2} \sum_i u_+^{(i)} s_-^{(i)} + u_-^{(i)} s_+^{(i)}$$

et des règles de sélection des opérateurs s_+ et s_- , on est conduit à l'expression suivante

$$\begin{aligned} \sum_{\beta' m'} |(\Gamma \frac{1}{2} \beta m | \Lambda_L | \Gamma' \frac{1}{2} \beta' m')|^2 = \\ \frac{1}{4} \sum_{\beta' m'} \left[|(\Gamma \frac{1}{2} \beta m | \sum_i u_+^{(i)} s_-^{(i)} | \Gamma' \frac{1}{2} \beta' m')|^2 \right. \\ \left. + |(\Gamma \frac{1}{2} \beta m | \sum_i u_-^{(i)} s_+^{(i)} | \Gamma' \frac{1}{2} \beta' m')|^2 \right] \end{aligned}$$

Par application du théorème de Wigner-Eckart et du théorème de Wigner-Eckart généralisé aux groupes ponctuels, nous pouvons écrire les éléments de matrice sous la forme suivante

$$|(\Gamma \frac{1}{2} \beta m | \sum_i u_+^{(i)} s_-^{(i)} | \Gamma' \frac{1}{2} \beta' m')|^2 =$$

$$k^2(r) |(\Gamma_r \Gamma' \Gamma \beta | \Gamma_r \Gamma' \rho \beta')|^2 |(1 \frac{1}{2} \frac{1}{2} m | 1 \frac{1}{2} -1 m')|^2$$

$$|(\Gamma \frac{1}{2} \beta m | \sum_i u_-^{(i)} s_+^{(i)} | \Gamma' \frac{1}{2} \beta' m')|^2 =$$

$$k^2(t) |(\Gamma_t \Gamma' \Gamma \beta | \Gamma_t \Gamma' \tau \beta')|^2 |(1 \frac{1}{2} \frac{1}{2} m | 1 \frac{1}{2} 1 m')|^2$$

La règle de sélection en m des coefficients de Clebsch-Gordan étant prise en considération, on aura en définitive

$$\sum_{\beta' m'} |(\Gamma \frac{1}{2} \beta m | \Lambda_1 | \Gamma' \frac{1}{2} \beta' m')|^2 =$$

$$\frac{k^2(r)}{4} \sum_{\beta'} |(\Gamma_r \Gamma' \Gamma \beta | \Gamma_r \Gamma' \rho \beta')|^2 |(1 \frac{1}{2} \frac{1}{2} m | 1 \frac{1}{2} -1(m+1))|^2$$

$$+ \frac{k^2(t)}{4} \sum_{\beta'} |(\Gamma_t \Gamma' \Gamma \beta | \Gamma_t \Gamma' \tau \beta')|^2 |(1 \frac{1}{2} \frac{1}{2} m | 1 \frac{1}{2} 1(m-1))|^2$$

ce qui donne pour la somme Σ_1

$$\Sigma_1 = \lambda(\Gamma)^{-1} \sum_m |(S_c \frac{1}{2} S_o M_o | S_c \frac{1}{2} (M_o - m) m)|^2$$

$$\left[\frac{k^2(r)}{4} |(1 \frac{1}{2} \frac{1}{2} m | 1 \frac{1}{2} -1(m+1))|^2 \sum_{\beta \beta'} |(\Gamma_r \Gamma' \Gamma \beta | \Gamma_r \Gamma' \rho \beta')|^2 \right. \\ \left. + \frac{k^2(t)}{4} |(1 \frac{1}{2} \frac{1}{2} m | 1 \frac{1}{2} 1(m-1))|^2 \sum_{\beta \beta'} |(\Gamma_t \Gamma' \Gamma \beta | \Gamma_t \Gamma' \tau \beta')|^2 \right]$$

Or, une permutation d'indice⁽²⁵⁾ nous donne encore

$$\sum_{\beta \beta'} |(\Gamma_r \Gamma' \Gamma \beta | \Gamma_r \Gamma' \rho \beta')|^2 = \frac{\lambda(\Gamma)}{\lambda(\Gamma_r)} \sum_{\beta \beta'} |(\Gamma \Gamma' \Gamma_r \rho | \Gamma \Gamma' \beta \beta')|^2$$

$$= \frac{\lambda(\Gamma)}{\lambda(\Gamma_r)}$$

$$\sum_{\beta \beta'} |(\Gamma_t \Gamma' \Gamma \beta | \Gamma_t \Gamma' \tau \beta')|^2 = \frac{\lambda(\Gamma)}{\lambda(\Gamma_t)} \sum_{\beta \beta'} |(\Gamma \Gamma' \Gamma_t \tau | \Gamma \Gamma' \beta \beta')|^2$$

$$= \frac{\lambda(\Gamma)}{\lambda(\Gamma_t)}$$

d'où

$$\Sigma_1 = \frac{1}{4} \sum_m |(\mathcal{S}_c \frac{1}{2} \mathcal{S}_o M_o | \mathcal{S}_c \frac{1}{2} (M_o - m) m)|^2$$

$$\left[\frac{k^2(r)}{\lambda(r)} \left| (1 \frac{1}{2} \frac{1}{2} m | 1 \frac{1}{2} -1(m+1)) \right|^2 + \right.$$

$$\left. \frac{k^2(t)}{\lambda(t)} \left| (1 \frac{1}{2} \frac{1}{2} m | 1 \frac{1}{2} 1(m-1)) \right|^2 \right]$$

Dans le cas où les représentations Γ_r et Γ_t sont distinctes et conjuguées complexes on aura

$$\lambda(\Gamma_r) = \lambda(\Gamma_t) = \lambda = 1 \quad \text{et} \quad k^2(r) = k^2(t) = k_1^2$$

alors que si l'on a pour les opérateurs u_+ et u_- une seule représentation à deux dimensions

$$\lambda(\Gamma_r) = \lambda(\Gamma_t) = \lambda = 2 \quad \text{avec toujours} \quad k^2(r) = k^2(t) = k_1^2$$

Dans les deux cas, la somme Σ_1 s'écrira

$$\begin{aligned}
 \Sigma_1 &= \frac{k_1^2}{4 \lambda} \sum_m \left| (S_c \frac{1}{2} S_o M_o | S_c \frac{1}{2} (M_o - m)_m) \right|^2 \\
 &\quad (1 - \left| (1 \frac{1}{2} \frac{1}{2} m | 1 \frac{1}{2} 0 m) \right|^2) \\
 &= \frac{k_1^2}{4 \lambda} \frac{2}{3} \sum_m \left| (S_c \frac{1}{2} S_o M_o | S_c \frac{1}{2} (M_o - m)_m) \right|^2 \\
 &= \frac{k_1^2}{6 \lambda}
 \end{aligned}$$

En l'absence d'énergie d'échange, il en résulte pour la perturbation δE_1 l'expression

$$\delta E_1 = - \frac{1}{2} \frac{N_e}{E(\Gamma_n) - E_o} \frac{k_1^2}{3 \lambda}$$

Comme $\delta E_{||}$, cette perturbation est indépendante de M_o . L'opérateur Λ_1 , agissant au second ordre, perturbe identiquement les doublets de Kramers fondamentaux.

Il devient ainsi apparent que la contribution à D d'une configuration excitée n'est différente de zéro qu'en raison de l'énergie d'échange qui sépare ses différents termes de même représentation. Il en résulte que cette contribution est proportionnelle, en première approximation, à l'énergie d'échange. Ceci est également valable si l'on raisonne selon les configurations cubiques, chaque configuration cubique étant somme de configurations axiales. Ce n'est donc pas le fait d'un hasard si, au paragraphe 4.2, chacune des contributions contient au numérateur le paramètre d'échange J' ; c'est au contraire un résultat général, valable pour toutes les symétries axiales.

Comme c'est cette forme des résultats qui conduit à la faible valeur des contributions des configurations cubiques

excitées relativement à celle de la configuration fondamentale t_2^3 , on arrive à la conclusion que dans tous les cas de symétrie axiale, l'interaction de configuration contribue faiblement au facteur D, ceci contrairement à l'hypothèse de SUGANO et PETER.⁽²⁾

* * * * *

A P P E N D I C E _ 1.

EXPRESSIONS " A UN ELECTRON " DES FONCTIONS D'ONDE.

Nous donnons dans cet appendice les expressions "à un électron" des diverses fonctions utilisées. Pour chaque terme, nous n'avons fait figurer que la fonction de M maximum, les autres pouvant se déduire par application de l'opérateur S_- .

Ces fonctions ont été calculées à l'aide des tables de multiplication établies par LACROIX⁽²⁶⁾ pour les groupes ponctuels.

Configuration t_2^3

$$|^4A_2 \frac{3}{2}\rangle = |t_1 t_1 t_1\rangle$$

$$|^2E a \frac{1}{2}\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}} (|t_1 t_1 \bar{a}\rangle + |t_1 \bar{a} \bar{b}\rangle + |t_1 \bar{b} \bar{t}\rangle)$$

$$|^2E b \frac{1}{2}\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}} (|t_1 t_1 \bar{b}\rangle + |t_1 \bar{b} \bar{a}\rangle + |t_1 \bar{a} \bar{t}\rangle)$$

$$|^2T_1 a \frac{1}{2}\rangle = \frac{1}{\sqrt{6}} (|t_1 t_1 \bar{a}\rangle + |t_1 \bar{a} \bar{b}\rangle - 2 |t_1 \bar{b} \bar{t}\rangle)$$

$$|^2T_1 b \frac{1}{2}\rangle = \frac{1}{\sqrt{6}} (|t_1 t_1 \bar{b}\rangle + |t_1 \bar{b} \bar{a}\rangle - 2 |t_1 \bar{a} \bar{t}\rangle)$$

$$|^2T_2 t \frac{1}{2}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|t_1 \bar{a} \bar{b}\rangle - |t_1 \bar{b} \bar{a}\rangle)$$

$$|^2T_2 a \frac{1}{2}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|t_1 \bar{a} \bar{b}\rangle - |t_1 \bar{b} \bar{a}\rangle)$$

$$|^2T_2 b \frac{1}{2}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|t_1 \bar{a} \bar{b}\rangle - |t_1 \bar{b} \bar{a}\rangle)$$

Configuration $t_2^2 e$.

$$|t_2^2(^3T_1)e^4T_1 a \frac{3}{2}) = \frac{-1}{\sqrt{2}} (|b\bar{1}\bar{1}b') + |a\bar{b}a'))$$

$$|t_2^2(^3T_1)e^4T_1 b \frac{3}{2}) = \frac{-1}{\sqrt{2}} (|a\bar{1}\bar{1}a') + |b\bar{a}b'))$$

$$|t_2^2(^3T_1)e^2T_1 a \frac{1}{2}) = \frac{-1}{\sqrt{12}} (|\bar{a}b\bar{a}') + |\bar{b}\bar{1}\bar{1}b') + |a\bar{b}a') \\ + |\bar{b}\bar{1}\bar{1}b') - 2|a\bar{b}a') - 2|\bar{b}\bar{1}\bar{1}b'))$$

$$|t_2^2(^3T_1)e^2T_2 b \frac{1}{2}) = \frac{-1}{\sqrt{12}} (-|\bar{a}b\bar{b}') + |\bar{a}\bar{1}\bar{1}a') - |a\bar{b}b') \\ + |\bar{a}\bar{1}\bar{1}a') + 2|a\bar{b}b') - 2|\bar{a}\bar{1}\bar{1}a'))$$

$$|t_2^2(^3T_1)e^4T_2 1 \frac{3}{2}) = \frac{1}{\sqrt{2}} (|a\bar{1}\bar{1}b') + |\bar{b}\bar{1}\bar{1}a'))$$

$$|t_2^2(^3T_1)e^4T_2 a \frac{3}{2}) = \frac{1}{\sqrt{2}} (|a\bar{b}a') - |\bar{b}\bar{1}\bar{1}b'))$$

$$|t_2^2(^3T_1)e^4T_2 b \frac{3}{2}) = \frac{-1}{\sqrt{2}} (|a\bar{b}b') + |\bar{a}\bar{1}\bar{1}a'))$$

$$|t_2^2(^3T_1)e^2T_2 1 \frac{1}{2}) = \frac{1}{\sqrt{12}} (|\bar{b}\bar{1}\bar{1}a') + |\bar{a}\bar{1}\bar{1}b') + |\bar{b}\bar{1}\bar{1}a') \\ + |\bar{a}\bar{1}\bar{1}b') - 2|\bar{b}\bar{1}\bar{1}a') - 2|\bar{a}\bar{1}\bar{1}b'))$$

$$|t_2^2(^3T_1)e^2T_2 a \frac{1}{2}) = \frac{1}{\sqrt{12}} (|\bar{a}b\bar{a}') - |\bar{b}\bar{1}\bar{1}b') + |\bar{a}b\bar{a}') \\ - |\bar{b}\bar{1}\bar{1}b') - 2|\bar{a}b\bar{a}') + 2|\bar{b}\bar{1}\bar{1}b'))$$

$$|t_2^2(^3T_1)e^2T_2 b \frac{1}{2}) = \frac{-1}{\sqrt{12}} (|\bar{a}b\bar{b}') + |\bar{a}\bar{1}\bar{1}a') + |\bar{a}b\bar{b}') \\ + |\bar{a}\bar{1}\bar{1}a') - 2|\bar{a}b\bar{b}') - 2|\bar{a}\bar{1}\bar{1}a'))$$

Configuration $t_2^2 t_2'$.

$$|t_2^2(^3T_1)t_2'^4E \text{ a } \frac{3}{2}) = \frac{1}{\sqrt{3}} (|\bar{b}\bar{t}\bar{b}'\rangle - |\bar{a}\bar{t}\bar{t}'\rangle + |\bar{a}\bar{b}\bar{a}'\rangle)$$

$$|t_2^2(^3T_1)t_2'^4E \text{ b } \frac{3}{2}) = \frac{1}{\sqrt{3}} (|\bar{a}\bar{t}\bar{a}'\rangle - |\bar{b}\bar{t}\bar{t}'\rangle - |\bar{a}\bar{b}\bar{b}'\rangle)$$

$$\begin{aligned} |t_2^2(^3T_1)t_2'^2E \text{ a } \frac{1}{2}) &= \frac{1}{\sqrt{18}} (|\bar{b}\bar{t}\bar{b}'\rangle - |\bar{a}\bar{t}\bar{t}'\rangle + |\bar{a}\bar{b}\bar{a}'\rangle \\ &\quad + |\bar{b}\bar{t}\bar{b}'\rangle - |\bar{a}\bar{t}\bar{t}'\rangle + |\bar{a}\bar{b}\bar{a}'\rangle \\ &\quad - 2|\bar{b}\bar{t}\bar{b}'\rangle + 2|\bar{a}\bar{t}\bar{t}'\rangle - 2|\bar{a}\bar{b}\bar{a}'\rangle) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} |t_2^2(^3T_1)t_2'^2E \text{ b } \frac{1}{2}) &= \frac{1}{\sqrt{18}} (|\bar{a}\bar{t}\bar{a}'\rangle - |\bar{b}\bar{t}\bar{t}'\rangle - |\bar{a}\bar{b}\bar{b}'\rangle \\ &\quad + |\bar{a}\bar{t}\bar{a}'\rangle - |\bar{b}\bar{t}\bar{t}'\rangle - |\bar{a}\bar{b}\bar{b}'\rangle \\ &\quad - 2|\bar{a}\bar{t}\bar{a}'\rangle + 2|\bar{b}\bar{t}\bar{t}'\rangle + 2|\bar{a}\bar{b}\bar{b}'\rangle) \end{aligned}$$

$$|t_2^2(^3T_1)t_2'^4T_1 \text{ a } \frac{3}{2}) = \frac{-1}{\sqrt{6}} (|\bar{a}\bar{t}\bar{t}'\rangle - |\bar{a}\bar{b}\bar{a}'\rangle + 2|\bar{b}\bar{t}\bar{b}'\rangle)$$

$$|t_2^2(^3T_1)t_2'^4T_1 \text{ b } \frac{3}{2}) = \frac{-1}{\sqrt{6}} (|\bar{b}\bar{t}\bar{t}'\rangle + |\bar{a}\bar{b}\bar{b}'\rangle + 2|\bar{a}\bar{t}\bar{a}'\rangle)$$

$$\begin{aligned} |t_2^2(^3T_1)t_2'^2T_1 \text{ a } \frac{1}{2}) &= \frac{-1}{6} (|\bar{a}\bar{t}\bar{t}'\rangle - |\bar{a}\bar{b}\bar{a}'\rangle + 2|\bar{b}\bar{t}\bar{b}'\rangle \\ &\quad + |\bar{a}\bar{t}\bar{t}'\rangle - |\bar{a}\bar{b}\bar{a}'\rangle + 2|\bar{b}\bar{t}\bar{b}'\rangle \\ &\quad - 2|\bar{a}\bar{t}\bar{t}'\rangle + 2|\bar{a}\bar{b}\bar{a}'\rangle - 4|\bar{b}\bar{t}\bar{b}'\rangle) \end{aligned}$$

$$|t_2^2(^3T_1)t_2'^2T_1 \text{ } b \text{ } \frac{1}{2}) = \frac{-1}{6} (|\bar{b}\bar{t}\bar{t}'\rangle + |\bar{a}\bar{b}\bar{b}'\rangle + 2|\bar{a}\bar{t}\bar{a}'\rangle \\ + |\bar{b}\bar{t}\bar{t}'\rangle + |\bar{a}\bar{b}\bar{b}'\rangle + 2|\bar{a}\bar{t}\bar{a}'\rangle \\ - 2|\bar{b}\bar{t}\bar{t}'\rangle - 2|\bar{a}\bar{b}\bar{b}'\rangle - 4|\bar{a}\bar{t}\bar{a}'\rangle)$$

$$|t_2^2(^3T_1)t_2'^4T_2 \text{ } 1 \text{ } \frac{3}{2}) = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\bar{a}\bar{t}\bar{b}'\rangle + |\bar{b}\bar{t}\bar{a}'\rangle)$$

$$|t_2^2(^3T_1)t_2'^4T_2 \text{ } a \text{ } \frac{3}{2}) = \frac{-1}{\sqrt{2}} (|\bar{a}\bar{t}\bar{t}'\rangle + |\bar{a}\bar{b}\bar{a}'\rangle)$$

$$|t_2^2(^3T_1)t_2'^4T_2 \text{ } b \text{ } \frac{3}{2}) = \frac{-1}{\sqrt{2}} (|\bar{b}\bar{t}\bar{t}'\rangle - |\bar{a}\bar{b}\bar{b}'\rangle)$$

$$|t_2^2(^3T_1)t_2'^2T_2 \text{ } 1 \text{ } \frac{1}{2}) = \frac{1}{\sqrt{12}} (|\bar{b}\bar{t}\bar{a}'\rangle + |\bar{a}\bar{t}\bar{b}'\rangle + |\bar{b}\bar{t}\bar{a}'\rangle \\ + |\bar{a}\bar{t}\bar{b}'\rangle - 2|\bar{b}\bar{t}\bar{a}'\rangle - 2|\bar{a}\bar{t}\bar{b}'\rangle)$$

$$|t_2^2(^3T_1)t_2'^2T_2 \text{ } a \text{ } \frac{1}{2}) = \frac{-1}{\sqrt{12}} (|\bar{a}\bar{t}\bar{t}'\rangle + |\bar{a}\bar{b}\bar{a}'\rangle + |\bar{a}\bar{t}\bar{t}'\rangle \\ + |\bar{a}\bar{b}\bar{a}'\rangle - 2|\bar{a}\bar{t}\bar{t}'\rangle - 2|\bar{a}\bar{b}\bar{a}'\rangle)$$

$$|t_2^2(^3T_1)t_2'^2T_2 \text{ } b \text{ } \frac{1}{2}) = \frac{-1}{\sqrt{12}} (|\bar{b}\bar{t}\bar{t}'\rangle - |\bar{a}\bar{b}\bar{b}'\rangle + |\bar{b}\bar{t}\bar{t}'\rangle \\ - |\bar{a}\bar{b}\bar{b}'\rangle - 2|\bar{b}\bar{t}\bar{t}'\rangle + 2|\bar{a}\bar{b}\bar{b}'\rangle)$$

Configuration $t_2^2 t_1$.

$$|t_2^2(^3T_1)t_1^4A_1 \ 1 \ \frac{3}{2}) = \frac{1}{\sqrt{3}} (|a\bar{b}\bar{2}) - |b\bar{1}a') - |a\bar{1}b'))$$

$$|t_2^2(^3T_1)t_1^2A_1 \ 1 \ \frac{1}{2}) = \frac{1}{\sqrt{18}} (|\bar{a}b\bar{2}) - |b\bar{1}a') - |\bar{a}\bar{1}b') \\ + |a\bar{b}\bar{2}) - |b\bar{1}a') - |a\bar{1}b') \\ - 2|a\bar{b}\bar{2}) + 2|b\bar{1}a') + 2|a\bar{1}b'))$$

$$|t_2^2(^3T_1)t_1^4E \ a \ \frac{3}{2}) = \frac{1}{\sqrt{3}} (|a\bar{1}b') - |a\bar{b}a') - |a\bar{1}\bar{2}))$$

$$|t_2^2(^3T_1)t_1^4E \ b \ \frac{3}{2}) = \frac{1}{\sqrt{3}} (|a\bar{1}a') + |a\bar{b}b') + |b\bar{1}\bar{2}))$$

$$|t_2^2(^3T_1)t_1^2E \ a \ \frac{1}{2}) = \frac{1}{\sqrt{18}} (|b\bar{1}b') - |\bar{a}b\bar{a}') - |\bar{a}\bar{1}\bar{2}) \\ + |b\bar{1}b') - |a\bar{b}a') - |a\bar{1}\bar{2}) \\ - 2|b\bar{1}b') + 2|a\bar{b}a') + 2|a\bar{1}\bar{2}))$$

$$|t_2^2(^3T_1)t_1^2E \ b \ \frac{1}{2}) = \frac{1}{\sqrt{18}} (|\bar{a}\bar{1}a') + |\bar{a}b\bar{b}') + |b\bar{1}\bar{2}) \\ + |a\bar{1}a') + |a\bar{b}b') + |b\bar{1}\bar{2}) \\ - 2|a\bar{1}a') - 2|a\bar{b}b') - 2|b\bar{1}\bar{2}))$$

$$|t_2^2(^3T_1)t_1^4T_1 \ 1 \ \frac{3}{2}) = \frac{1}{\sqrt{2}} (|b\bar{1}a') - |a\bar{1}b'))$$

$$|t_2^2(^3T_1)t_1^4T_1 \ a \ \frac{3}{2}) = \frac{-1}{\sqrt{2}} (|a\bar{b}b') - |b\bar{1}\bar{2}))$$

$$|t_2^2(^3T_1)t_1^4T_1 \ b \ \frac{3}{2}) = \frac{1}{\sqrt{2}} (|a\bar{b}a') - |a\bar{1}\bar{2}))$$

$$|t_2^2(^3T_1)t_1^2T_1 \text{ a } \frac{1}{2}\rangle = \frac{1}{\sqrt{12}} (|\bar{a}\bar{b}\bar{a}'\rangle - |\bar{a}\bar{1}\bar{2}\rangle + |\bar{a}\bar{b}\bar{a}'\rangle \\ - |\bar{a}\bar{1}\bar{2}\rangle - 2|\bar{a}\bar{b}\bar{a}'\rangle + 2|\bar{a}\bar{1}\bar{2}\rangle)$$

$$|t_2^2(^3T_1)t_1^2T_1 \text{ b } \frac{1}{2}\rangle = \frac{-1}{\sqrt{12}} (|\bar{a}\bar{b}\bar{b}'\rangle - |\bar{b}\bar{1}\bar{2}\rangle + |\bar{a}\bar{b}\bar{b}'\rangle \\ - |\bar{b}\bar{1}\bar{2}\rangle - 2|\bar{a}\bar{b}\bar{b}'\rangle + 2|\bar{b}\bar{1}\bar{2}\rangle)$$

$$|t_2^2(^3T_1)t_1^4T_2 \text{ 1 } \frac{3}{2}\rangle = \frac{1}{\sqrt{6}} (|\bar{a}\bar{1}\bar{b}'\rangle + |\bar{b}\bar{1}\bar{a}'\rangle + 2|\bar{a}\bar{b}\bar{2}\rangle)$$

$$|t_2^2(^3T_1)t_1^4T_2 \text{ a } \frac{3}{2}\rangle = \frac{1}{\sqrt{6}} (|\bar{a}\bar{1}\bar{2}\rangle + |\bar{a}\bar{b}\bar{a}'\rangle + 2|\bar{b}\bar{1}\bar{b}'\rangle)$$

$$|t_2^2(^3T_1)t_1^4T_2 \text{ b } \frac{3}{2}\rangle = \frac{-1}{\sqrt{6}} (|\bar{b}\bar{1}\bar{2}\rangle + |\bar{a}\bar{b}\bar{b}'\rangle - 2|\bar{a}\bar{1}\bar{a}'\rangle)$$

$$|t_2^2(^3T_1)t_1^2T_2 \text{ 1 } \frac{1}{2}\rangle = \frac{1}{6} (|\bar{a}\bar{1}\bar{b}'\rangle + |\bar{b}\bar{1}\bar{a}'\rangle + 2|\bar{a}\bar{b}\bar{2}\rangle \\ + |\bar{a}\bar{1}\bar{b}'\rangle + |\bar{b}\bar{1}\bar{a}'\rangle + 2|\bar{a}\bar{b}\bar{2}\rangle \\ - 2|\bar{a}\bar{1}\bar{b}'\rangle - 2|\bar{b}\bar{1}\bar{a}'\rangle - 4|\bar{a}\bar{b}\bar{2}\rangle)$$

$$|t_2^2(^3T_1)t_1^2T_2 \text{ a } \frac{1}{2}\rangle = \frac{1}{6} (|\bar{a}\bar{1}\bar{2}\rangle + |\bar{a}\bar{b}\bar{a}'\rangle + 2|\bar{b}\bar{1}\bar{b}'\rangle \\ + |\bar{a}\bar{1}\bar{2}\rangle + |\bar{a}\bar{b}\bar{a}'\rangle + 2|\bar{b}\bar{1}\bar{b}'\rangle \\ - 2|\bar{a}\bar{1}\bar{2}\rangle - 2|\bar{a}\bar{b}\bar{a}'\rangle - 4|\bar{b}\bar{1}\bar{b}'\rangle)$$

$$|t_2^2(^3T_1)t_1^2T_2 \text{ b } \frac{1}{2}\rangle = \frac{-1}{6} (|\bar{b}\bar{1}\bar{2}\rangle + |\bar{a}\bar{b}\bar{b}'\rangle - 2|\bar{a}\bar{1}\bar{a}'\rangle \\ + |\bar{b}\bar{1}\bar{2}\rangle + |\bar{a}\bar{b}\bar{b}'\rangle - 2|\bar{a}\bar{1}\bar{a}'\rangle \\ - 2|\bar{b}\bar{1}\bar{2}\rangle - 2|\bar{a}\bar{b}\bar{b}'\rangle + 4|\bar{a}\bar{1}\bar{a}'\rangle)$$

A P P E N D I C E _ 2.

LES ELEMENTS DE MATRICE A UN ELECTRON.

Les éléments de matrice des opérateurs u_z , u_a et u_b peuvent être approximatés de la façon suivante

$$\begin{aligned} u &= C (\text{grad } U \times \vec{p}) = C ((\text{grad } U_o \times \vec{p}) + \sum_v (\text{grad } U_v \times \vec{p})) \\ &= \xi(r) (\vec{r} \times \vec{p}) + \sum_v \xi_v(r^{(v)}) (\vec{r}^{(v)} \times \vec{p}) \end{aligned}$$

où l'on considère le potentiel électrostatique à l'endroit de l'électron comme la superposition de potentiels sphériques dus à l'ion central (U_o) et aux ligandes (U_v)

$$\begin{aligned} u_z &= \xi(r) l_z + \sum_v \xi_v(r^{(v)}) l_z^{(v)} \\ u_a &= \xi(r) l_a + \sum_v \xi_v(r^{(v)}) l_a^{(v)} \\ u_b &= \xi(r) l_b + \sum_v \xi_v(r^{(v)}) l_b^{(v)} \end{aligned}$$

Les orbitales moléculaires, telles qu'elles résultent de la diagonalisation des hamiltoniens h_1 et h_3 , sont de la forme

ORBITALES γ_1

$$|1\rangle = \alpha |1_{t_2} 3d\rangle + \beta |1_{t_2} 2p\rangle + \gamma |1_{a_1} 2p\rangle + \delta |1_{a_1} 2s\rangle$$

ORBITALE γ_2

$$|2\rangle = |2_{t_1} 2p\rangle$$

ORBITALES γ_3

$$|a\rangle = a |a_{t_2} 3d\rangle + b |a_{t_2} 2p\rangle + c |a_e 3d\rangle + d |a_e 2s\rangle \\ + e |a_e 2p\rangle + f |a_{t_1} 2p\rangle$$

$$|b\rangle = a |b_{t_2} 3d\rangle + b |b_{t_2} 2p\rangle + c |b_e 3d\rangle + d |b_e 2s\rangle \\ + e |b_e 2p\rangle + f |b_{t_1} 2p\rangle$$

Les fonctions $\xi(r)$ sont approximativement proportionnelles à $1/r^3$ et ne sont ainsi importantes qu'au voisinage de l'origine, ce qui fait que les intégrales à deux centres où elles interviennent sont négligeables. Pratiquement, il n'y a pas d'éléments de matrice mixtes pour les opérateurs u_z , u_a et u_b .

Tenant compte de ceci, les divers éléments de matrice utiles s'écrivent

$$(b|u_z|b') = aa' (b_{t_2} 3d|u_z|b_{t_2} 3d) + ac' (b_{t_2} 3d|u_z|b_e 3d) \\ + ca' (b_e 3d|u_z|b_{t_2} 3d) + cc' (b_e 3d|u_z|b_e 3d) \\ + bb' (b_{t_2} 2p|u_z|b_{t_2} 2p) + be' (b_{t_2} 2p|u_z|b_e 2p) \\ + bf' (b_{t_2} 2p|u_z|b_{t_1} 2p) + eb' (b_e 2p|u_z|b_{t_2} 2p) \\ + ee' (b_e 2p|u_z|b_e 2p) + ef' (b_e 2p|u_z|b_{t_1} 2p) \\ + fb' (b_{t_1} 2p|u_z|b_{t_2} 2p) + fe' (b_{t_1} 2p|u_z|b_e 2p) \\ + ff' (b_{t_1} 2p|u_z|b_{t_1} 2p)$$

$$(1|u_z|2) = \beta (1_{t_2} 2p|u_z|2_{t_1} 2p) + \gamma (1_{a_1} 2p|u_z|2_{t_1} 2p)$$

$$\begin{aligned} (a|u_b|b') = & aa' (b_{t_2} 3d|u_b|b_{t_2} 3d) + ac' (b_{t_2} 3d|u_b|b_e 3d) \\ & + ca' (b_e 3d|u_b|b_{t_2} 3d) + cc' (b_e 3d|u_b|b_e 3d) \\ & + bb' (b_{t_2} 2p|u_b|b_{t_2} 2p) + be' (b_{t_2} 2p|u_b|b_e 2p) \\ & + bf' (b_{t_2} 2p|u_b|b_{t_1} 2p) + eb' (b_e 2p|u_b|b_{t_2} 2p) \\ & + ee' (b_e 2p|u_b|b_e 2p) + ef' (b_e 2p|u_b|b_{t_1} 2p) \\ & + fb' (b_{t_1} 2p|u_b|b_{t_2} 2p) + fe' (b_{t_1} 2p|u_b|b_e 2p) \\ & + ff' (b_{t_1} 2p|u_b|b_{t_1} 2p) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} (b|u_b|1) = & a a (b_{t_2} 3d|u_b|1_{t_2} 3d) + c a (b_e 3d|u_b|1_{t_2} 3d) \\ & + b \beta (b_{t_2} 2p|u_b|1_{t_2} 2p) + b \gamma (b_{t_2} 2p|u_b|1_{a_1} 2p) \\ & + e \beta (b_e 2p|u_b|1_{t_2} 2p) + e \gamma (b_e 2p|u_b|1_{a_1} 2p) \\ & + f \beta (b_{t_1} 2p|u_b|1_{t_2} 2p) + f \gamma (b_{t_1} 2p|u_b|1_{a_1} 2p) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} (b|u_b|2) = & b (b_{t_2} 2p|u_b|2_{t_1} 2p) + e (b_e 2p|u_b|2_{t_1} 2p) \\ & + f (b_{t_1} 2p|u_b|2_{t_1} 2p) \end{aligned}$$

Les divers éléments de matrice des opérateurs u_z , u_a et u_b entre orbitales de symétrie ont été calculés en utilisant la forme de ces opérateurs donnée au début de cet appendice, ainsi que les expressions en u'' , v'' , a'' , b'' , c'' et x' , y' , z' du chapitre 2. L'action des opérateurs l_a , l_b et l_z sur les fonctions u'' , v'' , a'' , b'' et c'' du chrome ainsi que celle des opérateurs $l_a^{(v)}$, $l_b^{(v)}$ et $l_z^{(v)}$ sur les fonctions x' , y' , z' de ligandes, peut être aisément déterminée en utilisant les fonctions de Laplace dans les axes $x'' y'' z''$ et $x' y' z'$ respectivement.

Tous calculs faits, les éléments de matrice utiles s'écrivent, en fonction de l'angle $\Delta\theta$

$$\begin{aligned}
 (b|u_z|b') = & (aa' + \sqrt{2} ac' + \sqrt{2} ca') \zeta_{3d} \\
 & + (bb' - ff') \left(\frac{1}{\sqrt{2}} \cos\Delta\theta - \sin\Delta\theta \right) \frac{\zeta_{2p}}{\sqrt{2}} \\
 & + (bf' + fb') \left(\frac{1}{\sqrt{2}} \cos\Delta\theta - \sin\Delta\theta \right) \frac{\zeta_{2p}}{\sqrt{6}} \\
 & - (be' + eb') \left(\cos\Delta\theta + \frac{1}{\sqrt{2}} \sin\Delta\theta \right) \frac{\zeta_{2p}}{\sqrt{2}} \\
 & + (ef' + fe') \left(\cos\Delta\theta + \frac{1}{\sqrt{2}} \sin\Delta\theta \right) \frac{\zeta_{2p}}{\sqrt{6}}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 (1|u_z|2) = & -\beta (\cos\Delta\theta - \sqrt{2} \sin\Delta\theta) \frac{\zeta_{2p}}{\sqrt{3}} \\
 & + \gamma (\sqrt{2} \cos\Delta\theta + \sin\Delta\theta) \frac{\zeta_{2p}}{\sqrt{3}}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 (a|u_b|b') = & -\sqrt{2} (ac' - ca') \zeta_{3d} \\
 & + \frac{1}{2} (be' - eb') \left(\frac{1}{\sqrt{2}} + \frac{1}{\sqrt{2}} \cos\Delta\theta - \sin\Delta\theta \right) \zeta_{2p} \\
 & + \frac{1}{\sqrt{3}} (bf' - fb') \left(\cos\Delta\theta + \frac{1}{\sqrt{2}} \sin\Delta\theta \right) \zeta_{2p} \\
 & + (ef' - fe') \left(\frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{2}} + \frac{1}{2\sqrt{6}} \cos\Delta\theta - \frac{1}{2\sqrt{3}} \sin\Delta\theta \right) \zeta_{2p}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 (b|u_b|1) = & a(a - \sqrt{2}c) \zeta_{3d} \\
 & + \beta \left(b - \frac{f}{\sqrt{3}} \right) \left(\cos\Delta\theta + \frac{1}{\sqrt{2}} \sin\Delta\theta \right) \frac{\zeta_{2p}}{2} \\
 & + \beta e \frac{\zeta_{2p}}{\sqrt{2}} - \gamma b \frac{\zeta_{2p}}{2\sqrt{2}} \\
 & + \gamma \left(b - \frac{f}{\sqrt{3}} \right) \left(\frac{1}{\sqrt{2}} \cos\Delta\theta - \sin\Delta\theta \right) \frac{\zeta_{2p}}{2}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 (b|u_b|2) = & - \left(\frac{b}{\sqrt{3}} + f \right) \left(\cos\Delta\theta + \frac{1}{\sqrt{2}} \sin\Delta\theta \right) \frac{\zeta_{2p}}{2} \\
 & - e \left(\frac{1}{\sqrt{2}} \cos\Delta\theta - \sin\Delta\theta \right) \frac{\zeta_{2p}}{\sqrt{3}}
 \end{aligned}$$

Comportement à la limite octaédrique.

Les opérateurs u_z , u_a et u_b se transforment, sous les opérations du groupe D_{3d} comme les fonctions $-|2\rangle$ et $|a\rangle|b\rangle$ formant base des représentations Γ_2 et Γ_3 .

A la limite $\Delta\theta=0$, ces trois opérateurs tendent respectivement vers les opérateurs u_z , u_ξ et u_η se transformant comme $-|\zeta\rangle$, $|\xi\rangle$ et $|\eta\rangle$, fonctions de base de la représentation T_{1g} de O_h . Le comportement limite des divers éléments de matrice

trigonaux est le suivant

configuration t_2^3

$$(b | u_z | b) \longrightarrow (\gamma | u_z | \gamma)$$

$$(a | u_b | b) = 0$$

$$(b | u_b | 1) \longrightarrow (\gamma | u_\eta | a)$$

Les éléments $(\gamma | u_z | \gamma)$ et $(\gamma | u_\eta | a)$ sont égaux.

configuration t_2^{2e}

$$(b | u_z | b') \longrightarrow (\gamma | u_z | \theta)$$

$$(a | u_b | b') \longrightarrow (\beta | u_\eta | \theta)$$

$$(b' | u_b | 1) \longrightarrow (\theta | u_\eta | a)$$

Les trois éléments de matrice octaédriques satisfont la relation

$$(\beta | u_\eta | \theta) = (\theta | u_\eta | a) = - (\gamma | u_z | \theta)$$

configuration $t_2^2 t_2'$

$$(b | u_z | b') \longrightarrow (\gamma | u_z | \gamma')$$

$$(a | u_b | b') \longrightarrow (\beta | u_\eta | \gamma') = 0$$

$$(b' | u_b | 1) \longrightarrow (\gamma' | u_\eta | a)$$

$$(b | u_b | 1') \longrightarrow (\gamma | u_\eta | a)$$

Les trois éléments de matrice non nuls sont égaux.

configuration $t_2^2 t_1$

$$(b | u_z | b') \longrightarrow (\gamma | u_z | \eta)$$

$$(1 | u_z | 2) \longrightarrow (\alpha | u_z | \zeta)$$

$$(a | u_b | b') \longrightarrow (\beta | u_\eta | \eta)$$

$$(b' | u_b | 1) \longrightarrow (\eta | u_\eta | \alpha)$$

$$(b | u_b | 2) \longrightarrow (\gamma | u_\eta | \zeta)$$

Les éléments de matrice octaédriques satisfont les relations

$$(\eta | u_\eta | \alpha) = (\gamma | u_\eta | \zeta) = - (\gamma | u_z | \eta)$$

$$(\alpha | u_z | \zeta) = - (\beta | u_\eta | \eta) = - 2 (\gamma | u_z | \eta)$$

configuration $t_2^3 e^3 t_1$

$$(b | u_z | b') \longrightarrow (\theta | u_z | \gamma')$$

$$(a | u_b | b') \longrightarrow (\delta | u_\eta | \gamma')$$

$$(b | u_b | 2) \longrightarrow (\theta | u_\eta | \alpha)$$

Les éléments de matrice octaédriques satisfont la relation

$$(\delta | u_{\eta} | \eta) = (\theta | u_{\eta} | \zeta) = - (\theta | u_z | \eta)$$

configuration $t_2^2 e^3 t_2'$

$$(b | u_z | b') \longrightarrow (\theta | u_z | \gamma')$$

$$(a | u_b | b') \longrightarrow (\delta | u_{\eta} | \gamma')$$

$$(b | u_b | 1') \longrightarrow (\theta | u_{\eta} | a')$$

Ces éléments de matrice satisfont la relation

$$(\theta | u_z | \gamma') = (\delta | u_{\eta} | \gamma') = - (\theta | u_{\eta} | a')$$

Choix des constantes ζ_{3d} et ζ_{2p} .

La constante d'interaction spin-orbite pour les électrons 3d du chrome a été estimée à 0,0315 eV. Celle des électrons 2p des oxygènes à 0,0106 eV.

* * * * *

R E M E R C I E M E N T S

Je ne saurais terminer ce travail sans remercier les personnes qui ont contribué à sa réalisation.

Mes remerciements vont tout d'abord au professeur R. Lacroix qui a accepté de diriger mon travail. Qu'il trouve ici l'expression de ma gratitude pour l'intérêt bienveillant qu'il m'a témoigné, pour le temps qu'il m'a consacré et pour la part active qu'il a bien voulu prendre, le cas échéant, à la réalisation de cette étude.

Mes remerciements s'adressent aussi à mon ami, le docteur J. Weber, pour son aide précieuse en matière de calcul numérique et de programmation.

R E F E R E N C E S

- (1) S. SUGANO et Y. TANABE, J. Phys. Soc. Japan 13, 880 (1958)
- (2) S. SUGANO et M. PETER, Phys. Rev. 122, 381 (1961)
- (3) H. KAMIMURA, Phys. Rev. 128, 1077 (1962)
- (4) L.L. LOHR, JR., et W.N. LIPSCOMB, J. Chem. Phys. 38, 1607
- (5) R.M. MACFARLANE, J. Chem. Phys. 39, 3118 (1963)
- (6) R.M. MACFARLANE, J. Chem. Phys. 42, 442 (1965)
- (7) M. WOLFSBERG et L. HELMHOLZ, J. Chem. Phys. 20, 837 (1952)
- (8) H.M.L. PRYCE, Proc. Phys. Soc. A 63, 25 (1950)
- (9) A. ABRAGAM et H.M.L. PRYCE, Proc. Roy. Soc. A 205, 135 (1951)
- (10) L.I. SCHIFF, Quantum Mechanics (McGraw Hill, Londres 1955),
page 333
- (11) C.J. BALLHAUSEN et H.B. GRAY, Inorg. Chem. 1, 111 (1962)
- (12) H.H. JAFFE et G.O. DOAK, J. Chem. Phys. 21, 196 (1953)
- (13) P.O. LOWDIN, J. Appl. Physics, suppl. au vol. 33, 251 (1962)
- (14) J.W. RICHARDSON, W.C. NIEUPORT, R.R. POWWEL et W.F. EDGELL,
J. Chem. Phys. 36, 1057 (1962)

- (15) R.E. WATSON, Phys. Rev. 111, 1108 (1958)
- (16) C.K. JORGENSEN, Cyanamid European Research Institute,
Rapport interne
- (17) C.E. MOORE, Atomic Energy Levels, U.S. Natl. Bur. Standards,
Circ. 467 (1962)
- (18) R.S. MULLIKEN, J. Chem. Phys. 23, 1833 (1955)
- (19) D.L. WOOD, J. Chem. Phys. 42, 3404 (1965)
- (20) R. LACROIX, travail non publié
- (21) Y. TANABE et S. SUGANO, J. Phys. Soc. Japan 9, 753 (1954)
- (22) J.E. GEUSIC, M. PETER et E.O. SCHULZ DU BOIS, Bell System
Tech. J. 38, 291 (1959)
- (23) L. BRAGG et J. WEST, Proc. Roy. Soc. (London) Ser. A 111,
691 (1926)
- (24) N.V. BELOV et R.G. MATVEEVA, Dokl. Akad. Nauk S.S.S.R. 73,
299 (1950)
- (25) J.S. GRIFFITH, The Irreducible Tensor Method for Molecular
Symmetry Groups (Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N.J. 1962)
- (26) R. LACROIX, Tables non publiées

* * * * *

T A B L E _ D E S _ M A T I E R E S

	Page
INTRODUCTION	1
CHAPITRE 1 THEORIE DE LA STRUCTURE FINE DE L'ETAT FONDAMENTAL DU ION Cr(III) EN SYMETRIE AXIALE.	
1.1 Exposé général	2
1.2 Action du couplage spin-orbite sur les états du quadruplet fondamental. Règles de sélection de l'opérateur Λ .	4
CHAPITRE 2 APPROXIMATION DES ETATS PROPRES DE H_0 . MODELE LCAO-MO.	
2.1 Introduction	7
2.2 Orbitales de symétrie	7
2.3 Hamiltoniens à un électron. Energie des orbi- tales γ_1 et γ_3 .	
CHAPITRE 3 LES FONCTIONS D'ONDE DES TERMES EXCITES.	21
CHAPITRE 4 CALCUL DE LA STRUCTURE FINE 2D.	
4.1 Les éléments de matrice de $\Lambda_{ }$ et $\Lambda_{\perp}$.	29
4.2 Contributions des diverses configurations octa- édriques.	30
4.3 Effets de troisième ordre	44
4.4 Influence de l'interaction de configuration	45

CHAPITRE 5 INTERPRETATION DES RESULTATS.
ETUDE THEORIQUE DU FACTEUR 2D
EN SYMETRIE AXIALE.

5.1	Remarque concernant les configurations excitées.	51
5.2	Etude théorique du facteur 2D en symétrie axiale.	52

APPENDICE 1	EXPRESSIONS "A UN ELECTRON" DES FONCTIONS D'ONDE	65
-------------	---	----

APPENDICE 2	LES ELEMENTS DE MATRICE A UN ELECTRON	71
-------------	---------------------------------------	----

REMERCIEMENTS	79
---------------	----

REFERENCES	80
------------	----

TABLE DES MATIERES	82
--------------------	----

* * * * *

